

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-203998

(43)Date of publication of application : 25.07.2000

(51)Int.Cl.

C30B 29/62

H01L 31/04

(21)Application number : 11-310601

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 01.11.1999

(72)Inventor : IWASAKI TATSUYA  
DEN TORU

(30)Priority

Priority number : 10318552

Priority date : 10.11.1998

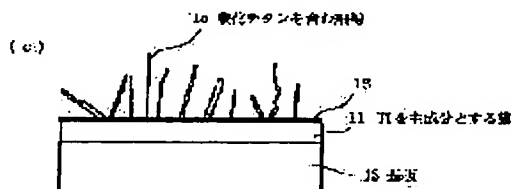
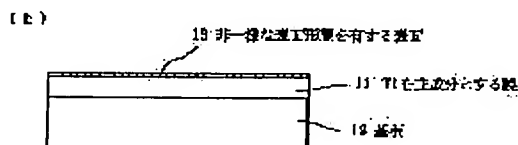
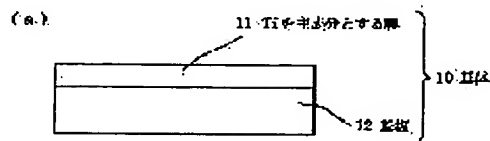
Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF FINE LINE CONTAINING TITANIUM OXIDE, AND FINE LINE AND STRUCTURAL BODY PRODUCED BY THE PRODUCING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a producing method of fine lines containing titanium oxide having excellent crystallinity and a nano-size diameter, and especially titanium oxide whiskers.

SOLUTION: This method includes a first process (a) to prepare a substrate 10 having a surface 11 containing titanium, a second process (b) to discretely arrange a material 13 different from titanium on the surface, and a third process (c) to heat treat the surface containing titanium subjected to the second process so as to form fine lines 15 containing titanium oxide.



**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 11.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide characterized by to have the third process which forms the thin line which heat-treats the front face containing said titanium which gave said second process, and contains titanium oxide in the first process which prepares the base which has a front face containing titanium, and the ambient atmosphere which oxidize the second process which arranges discretely an ingredient which is different from titanium on said front face, and (B) (C) titanium.

[Claim 2] (A) The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide characterized by to have the third process which forms the thin line which heat-treats the front face containing said titanium which gave said second process, and contains titanium oxide in the first process which prepares the base which has a front face containing titanium, and the ambient atmosphere which oxidize the second process which arranges an ingredient which is different from titanium on said front face to island shape, and (B) (C) titanium.

[Claim 3] The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 1 or 2 with which a different ingredient from said titanium is characterized by being

Li, Na, K, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Y, La, Cu, Zn, aluminum, Zr, or Mo.

[Claim 4] A different ingredient from said titanium is the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 3 characterized by being formed in said front face by vacuum deposition, a spatter, or the CVD method.

[Claim 5] Said third process is the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 1 or 2 characterized by being the process which heat-treats the front face which contains said titanium in the ambient atmosphere containing O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>.

[Claim 6] The ambient atmosphere which oxidizes said titanium is the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 1 or 2 characterized by being an ambient atmosphere containing H<sub>2</sub>O.

[Claim 7] The ambient atmosphere which oxidizes said titanium is the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 1, 2, or 6 characterized by being among the ambient atmosphere containing H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>.

[Claim 8] The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 6 or 7 with which the partial pressure of H<sub>2</sub>O in said ambient atmosphere is characterized by being below 2.66x10<sup>3</sup>Pa (20torr) more than 1.33x10<sup>-2</sup>Pa (10<sup>-4</sup>torr).

[Claim 9] The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 5 with which the partial pressure of O<sub>2</sub> in said ambient atmosphere is characterized by being below 2.66x10<sup>4</sup>Pa (200torr) more than 0.133Pa (10<sup>-3</sup>torr).

[Claim 10] The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 5 or 7 with which the partial pressure of H<sub>2</sub> in said ambient atmosphere is characterized by being more than 13.3Pa (100mtorr).

[Claim 11] The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 1 or 2 with which temperature of heat treatment in said third process is characterized by 600-degree-C or more being 900 degrees C or less.

[Claim 12]. (A) The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide characterized by to have the first process which prepares the base which has a front face containing titanium, and the third process which form the thin line which heat-treats the second process which arranges said metallic element on said front face by contacting the liquid containing a metallic element which is different from titanium on said front face, and (B) (C) titanium in the ambient atmosphere which oxidizes, and contains titanium oxide in said front face.

[Claim 13] For said titanium, the liquid containing a different metallic element is the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 12 characterized by being the water solution of this metallic element.

[Claim 14] Said water solution is the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 13 characterized by being an acid solution.

[Claim 15] Said second process is the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 12 characterized by being the process immersed in said liquid in said base.

[Claim 16] Said second process is the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 15 characterized by being the process which anodizes the front face which contains said titanium in the condition that said base was further immersed in said liquid.

[Claim 17] The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 12 characterized by said metallic element being a metallic element chosen from Li, Na, K, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Y, La, Cu, Zn, aluminum, Zr, or Mo.

[Claim 18] The ambient atmosphere which oxidizes said titanium is the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 12 characterized by being an ambient atmosphere containing O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>.

[Claim 19] The ambient atmosphere which oxidizes said titanium is the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 12 characterized by being an ambient atmosphere containing H<sub>2</sub>O.

[Claim 20] The ambient atmosphere which oxidizes said titanium is the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 19 characterized by being an ambient atmosphere containing H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>.

[Claim 21] The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 19 or 20 with which the partial pressure of H<sub>2</sub>O in said ambient atmosphere is characterized by being below  $2.66 \times 10^3$  Pa (20torr) more than  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa (10<sup>-4</sup>torr).

[Claim 22] The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 18 with which the partial pressure of O<sub>2</sub> in said ambient atmosphere is characterized by being below  $2.66 \times 10^4$  Pa (200torr) more than 0.133 Pa (10<sup>-3</sup>torr).

[Claim 23] The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 18 or 20 with which the partial pressure of H<sub>2</sub> in said ambient atmosphere is characterized by being more than 13.3 Pa (100mtorr).

[Claim 24] The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 12 with which temperature of heat treatment in said third process is characterized by 600-degree-C or more being 900 degrees C or less.

[Claim 25] (A) The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide characterized by having the first process which prepares the base which has a front face containing titanium, and the third process which forms the thin line which heat-treats the second process which carries out surface roughening of said front face, and (B) (C) titanium in the ambient atmosphere which oxidizes, and contains titanium oxide on said front face.

[Claim 26] Said second process is the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 25 characterized by being the process which etches said front face.

[Claim 27] The ambient atmosphere which oxidizes said titanium is the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 25 characterized by being an ambient atmosphere containing O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>.

[Claim 28] The ambient atmosphere which oxidizes said titanium is the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 25 characterized by being an ambient atmosphere containing H<sub>2</sub>O.

[Claim 29] The ambient atmosphere which oxidizes said titanium is the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 28 characterized by being an ambient atmosphere containing H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>.

[Claim 30] The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 28 or 29 with which the partial pressure of H<sub>2</sub>O in said ambient atmosphere is characterized by being below  $2.66 \times 10^3$  Pa (20torr) more than  $1.33 \times 10^{-2}$  Pa (10<sup>-4</sup>torr).

[Claim 31] The manufacture approach of the thin line containing titanium oxide according to

claim 27 that the partial pressure of O<sub>2</sub> in said ambient atmosphere is characterized by being below 2.66x10<sup>4</sup>Pa (200torr) more than 0.133Pa (10-3torr).

[Claim 32] The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 27 or 29 with which the partial pressure of H<sub>2</sub> in said ambient atmosphere is characterized by being more than 13.3Pa (100mtorr).

[Claim 33] The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide according to claim 25 with which temperature of heat treatment in said third process is characterized by 600-degree-C or more being 900 degrees C or less.

[Claim 34] (A) The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide characterized by having the third process which heat-treats in the ambient atmosphere which oxidizes the first process which prepares the base which has a front face containing titanium, and the second process which irradiates ultraviolet rays on said front face and (B) (C) titanium, and forms the thin line containing titanium oxide in said front face.

[Claim 35] The thin line which is a thin line containing titanium oxide and contains the titanium oxide manufactured by the manufacture approach given in any of claims 1, 2, 12, 25, or 34 they are.

[Claim 36] The thin line containing the titanium oxide according to claim 35 characterized by said thin line being a whisker crystal containing titanium oxide.

[Claim 37] A base and the structure characterized by providing the thin line containing titanium oxide according to claim 35 on this base.

[Claim 38] The structure according to claim 37 characterized by said thin line being a whisker crystal containing titanium oxide.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the thin line and the structure which are manufactured by the manufacture approach of the thin line containing titanium oxide, and this manufacture approach. It is especially related with the titanium oxide whisker manufacture approach. In more detail, it is a titanium oxide whisker available in the large range as functional materials, structural materials, etc., such as an electron device and a

micro device, and is related with an optoelectric transducer, a photocatalyst component, an electron emission ingredient, etc. especially as an example of a functional material.

[0002]

[Description of the Prior Art] As for the titanium oxide ingredient, research is briskly done focusing on disassembly of an optical solar battery and harmful matter, antibacterial, etc. as application of the optical semi-conductor property and photocatalyst operation. For example, the example which used the antibacterial action of a titanium oxide particle for the building material is indicated by JP,8-302498,A.

[0003] Moreover, GURETTSUERU and others (M. Gratzel) made the wet solar battery as an experiment using TiO<sub>2</sub> particle of several nm size created by spreading of the colloidal solution, and baking, and the energy conversion efficiency has obtained 7.1 – 7.9%. (B. O'Regan et al. "NATURE" 353 (1991) 737). This comparatively big conversion efficiency is realized by making size of titanium oxide small to nano meter size, and enlarging surface area.

[0004] Otherwise, recently, if ultraviolet rays are irradiated on a titanium oxide front face, a hydrophilic property and an oleophilic field are formed in the magnitude of 30–80nm, and the report that the front-face nature having a hydrophilic property and oleophilic comes to be shown is made by the macro ("NATURE" 388 (1997) 431).

[0005] titanium oxide has a new function by making the magnitude small to nano size so that it can grasp also for these examples — an ingredient. Although an electron shuts these up by making into size smaller than a certain characteristic die length the titanium oxide which is a n-type semiconductor and they are considered [ unique ] that electric, optical, and chemical property appeared in \*\* and a surface action, the essence has many parts which are not clear.

[0006] Based on these, the titanium oxide ingredient of nano size can expect broad application as a new functional material or a structural material in an electron device, a micro device, etc.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] thus — if it has the magnitude of nano size and the crystalline outstanding titanium oxide ingredient can be realized further — photoelectrical converter ability — including, the further improvement in electric, optical, and chemical property is expectable. However, things were difficult for creating conventionally the titanium oxide ingredient which has the magnitude of nano size and was excellent in crystallinity by simple technique.

[0008] As an approach of generally creating the ingredient of nano size, photolithography is begun and the creation approach by semi-conductor processing techniques including detailed pattern drawing techniques, such as electron beam lithography and X-ray lithography, is raised. However, these approaches have problems, like the badness of the yield and the cost of equipment are high, and the approach of creating with sufficient repeatability by the simple approach is desired.

[0009] Moreover, although the creation approach of previous M. Gratzel's and others particle is a comparatively simple approach by spreading and baking of the colloidal solution, a technical problem is in a controllability or repeatability to the crystallinity of titanium oxide, a particle configuration, etc. which are created.

[0010] others — Masuda and others — titanium oxide — the replica of an anodic oxidation

alumina — taking — porous one — the example which constituted TiO<sub>2</sub> is given ("Jpn.J.Appl.Phys." 31(1992) L1775-L1777, "J.of Materials Sci.Lett." 15 (1996) 1228-1230).

However, in order that this approach may form TiO<sub>2</sub> according to that it must pass through many complicated processes, and electrodeposition in the process in which a replica is taken, technical problems, like that crystallinity is bad are mentioned.

[0011] On the other hand, a whisker crystal is known as a crystalline excellent ingredient. As the creation approach of a whisker crystal, the raw material of the halogenide is carried out, it is used, the approach of creating with reduction and a gaseous-phase chemistry grown method is learned, and TiC, TiN, etc. are compounded as a titanium compound.

[0012] As an example which created the whisker of titanium oxide, the potassium titanate whisker of submicron size is developed and application of \*\*\*\* reinforced plastics, a fiber reinforced metal, and fiber consolidation SERAMIKKUE is tried ("Japan Institute of Metals" 58 (1994) 69-77). However, these are powder-like things and cannot be allotted on a substrate. Moreover, whisker size is 5-60 micrometers in 0.2-1.0 micrometers of diameters, and die length, and in order to pull out effectiveness peculiar to nano size, the further detailed-ization is the need.

[0013] others — C the report from which growth of a titanium oxide whisker was chosen by KODETTO and others (C. Coddet) by heat-treating the plate of Ti in an H<sub>2</sub>O content ambient atmosphere — it is ("C.R.Acad.Sc.Paris," t.281 (1975) 507-510) — the size of a path is as thick as about 10 micrometers also in this case.

[0014] This invention is made in view of the above, and offers the titanium oxide ingredient excellent in crystallinity especially the titanium oxide thin line of nano size and titanium oxide whiskers, and those manufacture approaches. Furthermore, it aims at offering the nano structure which has arranged the above-mentioned titanium oxide thin line or the titanium oxide whisker on a base.

[0015]

[Means for Solving the Problem] This invention is made in view of the above-mentioned technical problem. The first mode of this invention namely, in the ambient atmosphere which oxidizes the first process which prepares the base which has a front face containing (A) titanium, and the second process which arranges discretely an ingredient which is different from titanium on said front face and (B) (C) titanium It is in the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide characterized by having the third process which forms the thin line which heat-treats the front face containing said titanium which gave said second process, and contains titanium oxide.

[0016] The second mode of this invention moreover, in the ambient atmosphere which oxidizes the first process which prepares the base which has a front face containing (A) titanium, and the second process which arranges an ingredient which is different from titanium on said front face to island shape and (B) (C) titanium It is in the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide characterized by having the third process which forms the thin line which heat-treats the front face containing said titanium which gave said second process, and contains titanium oxide.

[0017] In the mode of this invention, it is desirable that a different ingredient from said titanium is Li, Na, K, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Y, La, Cu, Zn, aluminum, Zr, or Mo. As for a different ingredient from said titanium, it is desirable to be formed in said front face by vacuum deposition, a spatter, or the CVD method.

[0018] As for said third process, it is desirable that it is the process which heat-treats the front face which contains said titanium in the ambient atmosphere containing O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>. As for the ambient atmosphere which oxidizes said titanium, it is desirable that it is an ambient atmosphere containing H<sub>2</sub>O. As for the ambient atmosphere which oxidizes said titanium, it is desirable that it is among the ambient atmosphere containing H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>.

[0019] It is desirable that the partial pressure of H<sub>2</sub>O in said ambient atmosphere is below 2.66x10<sup>3</sup>Pa (20torr) more than 1.33x10<sup>-2</sup>Pa (10<sup>-4</sup>torr). It is desirable that the partial pressure of O<sub>2</sub> in said ambient atmosphere is below 2.66x10<sup>4</sup>Pa (200torr) more than 0.133Pa (10<sup>-3</sup>torr). It is desirable that the partial pressure of H<sub>2</sub> in said ambient atmosphere is more than 13.3Pa (100mtorr).

[0020] It is desirable that the temperature of heat treatment in said third process is 600 degrees C or more 900 degrees C or less.

[0021] The third mode of this invention furthermore, by contacting the liquid containing a metallic element which is different from titanium on the first process which prepares the base which has a front face containing (A) titanium, and the (B) aforementioned front face It is in the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide characterized by having the second process which arranges said metallic element on said front face, and the third process which forms the thin line which heat-treats (C) titanium in the ambient atmosphere which oxidizes, and contains titanium oxide on said front face.

[0022] As for said titanium, it is [ the liquid containing a different metallic element ] desirable that it is the water solution of this metallic element. As for said water solution, it is desirable that it is an acid solution. As for said second process, it is desirable that it is the process immersed in said liquid in said base. As for said second process, it is desirable that it is the process which anodizes the front face which contains said titanium in the condition that said base was further immersed in said liquid.

[0023] It is desirable that said metallic element is a metallic element chosen from Li, Na, K, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Y, La, Cu, Zn, aluminum, Zr, or Mo.

[0024] Furthermore, the fourth mode of this invention is in the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide characterized by to have the first process which prepares the base which has a front face containing (A) titanium, and the third process which forms the thin line which heat-treats the second process which carries out surface roughening of said front face, and (B) (C) titanium in the ambient atmosphere which oxidizes, and contains titanium oxide on said front face. As for said second process, it is desirable that it is the process which etches said front face.

[0025] Furthermore, the fifth mode of this invention is heat-treated in the ambient atmosphere which oxidizes the first process which prepares the base which has a front face containing (A) titanium, and the second process which irradiates ultraviolet rays on said front face and (B) (C) titanium, and is in the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide characterized by to have the third process which forms the thin line containing titanium oxide in said front face.

[0026] Furthermore, the sixth mode of this invention is a thin line containing titanium oxide, and is in the thin line containing the titanium oxide manufactured by the above-mentioned manufacture approach. It is desirable that said thin line is a whisker crystal containing titanium oxide.

[0027] Furthermore, the seventh mode of this invention is in the structure characterized by



providing the thin line containing the above-mentioned titanium oxide on a base and this base. It is desirable that said thin line is a whisker crystal containing titanium oxide.

[0028] the thin line containing the titanium oxide which according to the manufacture approach of above-mentioned this invention is excellent in crystallinity and has the path of nano size — especially — a titanium oxide whisker — a large quantity — a controllability — it can obtain highly.

[0029]

[Embodiment of the Invention] The manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide of this invention is explained using drawing 2. The manufacture approach of this invention is characterized by growing up the thin line which contains titanium oxide from the front face of a base by heat-treating the base which has titanium on a front face in an oxidizing atmosphere.

[0030] Especially the base that has titanium on a front face uses for the surface type voice what has non-uniformity. Thus, by making surface type voice into non-uniformity, the path of the titanium oxide whisker created can be made thin, and the amount of generation of a whisker can be increased further.

[0031] The non-uniformity of the surface type voice which has titanium here means that rear-spring-supporter a large number formation is carried out in area with the large field where the surface type voice of the magnitude of an atomic scale differs from several microns on a front face. In this invention, the smaller one of each area size is desirable, in order to make the path of a titanium oxide whisker thin.

[0032] As non-uniformity of the surface type voice which has titanium, the unevenness as geometry is begun, for example and physicochemical qualities, such as surface chemistry conditions, such as a physical configuration of an ingredient, a presentation, crystal orientation, crystallinity, etc., a dangling bond, a surface termination element, scaling film, and its thickness, a work function which originates in them further, a hydrophilic property, resistivity, the melting point, and a dielectric constant, etc. are mentioned.

[0033] Hereafter, an example of the concrete manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide of this invention is explained later on in order using drawing 2 (a) – (c). In drawing 2, it is the thin line with which the film which 10 uses Ti as a base and 11 uses as a principal component, and 12 contain a substrate, and 15 contains titanium oxide.

[0034] Process A (refer to drawing 2 (a))

First, the base 10 which has a front face containing titanium (Ti) is prepared for a front face. As a base 10, the plate of titanium, the plate of a titanium alloy, the base that formed the film 11 which uses Ti as a principal component on the various substrates 12, such as quartz glass and Si, as shown in drawing 2 (a) can be used preferably that what is necessary is just to have titanium on the front face. Here, the film 11 which uses Ti as a principal component can form Ti by the film production approach of arbitration including resistance heating vacuum evaporation, EB vacuum evaporation, a spatter, CVD, and plating.

[0035] Process B (refer to drawing 2 (b))

then, the front face containing Ti — un—— 1 — it processes to surface type voice [ like ]. It can carry out by covering an ingredient which is specifically different from Ti on the front face containing Ti as the first technique. Moreover, the liquid containing a metallic element which is different from Ti on the front face containing Ti as the second technique can be

performed also by contacting. Furthermore, it can carry out also by carrying out surface roughening of the front face containing Ti as the third technique. Or it can carry out also by irradiating ultraviolet rays on the front face containing Ti as the fourth technique again.

[0036] extent which does not cover not all base front faces as the first technique of the above — as elements other than titanium — Li, Na, K, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Y, La, Cu, Zn, aluminum, Zr, Mo, etc. — a minute amount — it allots. That is, the above-mentioned ingredient is formed island shape or discretely on the front face containing Ti. thus, many parts which the front face containing Ti has exposed by carrying out, and parts covered by elements other than the above-mentioned titanium form — having — the above-mentioned — un— 1 — surface type voice [ like ] can be formed.

[0037] As an approach of giving elements other than the above-mentioned titanium island shape or discretely, the membrane formation approaches, such as resistance heating vacuum evaporation, EB vacuum evaporation, a spatter, CVD, and sol gel, can be used.

[0038] Moreover, it is contacting the solution which elements other than titanium dissolved as ion on the front face containing said Ti as the second technique of the above, and the technique of making un-uniform the gestalt on the front face of a base is mentioned. According to this technique, it will be in the condition of the ion in a solution having acted on the front face including Above Ti, for example, having performed termination processing of the above-mentioned front face, and the gestalt on the front face of a base can be made un-uniform.

[0039] As elements other than the above-mentioned titanium, metals, such as Li, Na, K, Mg, calcium, Sr, Ba, Sc, Y, La, Cu, Zn, aluminum, Zr, and Mo, can be used preferably.

[0040] Furthermore, by using the above-mentioned solution as an acid solution, while giving the above-mentioned element to the front face containing said Ti in the acid solution containing the above-mentioned metal ion, this process can be performed also by oxidizing this front face. Furthermore, the front face which contains said Ti again, using the acid solution containing the above-mentioned metal ion as the so-called electrolytic solution can be made into an anode plate, and this process can be performed also by oxidizing the front face which contains said Ti with an anode oxidation method.

[0041] The outline of the anodic oxidation equipment which can be used for the above-mentioned anodic oxidation process is shown in drawing 5. 50 are a thermostat among drawing 5 and the above-mentioned base with which 51 is equivalent to a reaction container and 10 is equivalent to an anode plate, the power source to which Pt cathode and 54 impress the electrolytic solution, and, as for 53, 56 impresses an anodic oxidation electrical potential difference, and 55 are ammeters which measure an anodic oxidation current. Although omitted by a diagram, automatic control, the computer to measure are incorporated in the electrical potential difference and the current. A base 10 and a cathode 53 are arranged in the electrolytic solution kept constant in temperature with the constant temperature bath, and anodic oxidation is performed by impressing an electrical potential difference between a base (anode plate) and a cathode according to a power source.

[0042] As an acid solution of the above-mentioned electrolytic solution, oxalic acid, phosphoric acid, a sulfuric acid, a chromic-acid solution, etc. are mentioned, for example. Terms and conditions, such as an anodic oxidation electrical potential difference and temperature, can be set up suitably.

[0043] Moreover, the example which made the above-mentioned ion contain in the

electrolytic solution (acid solution) used for an anodic oxidation process was shown here. However, a front face including Above Ti is anodized in the electrolytic solution which does not contain the above-mentioned ion, and the processing contacted on the front face containing Ti after the above-mentioned anodic oxidation can also apply the solution containing the above-mentioned metal ion further.

[0044] the different-species element which differs from Ti on the front face containing Ti by the first technique of the above or the second technique is given — the above-mentioned — un— 1 — surface type voice [ like ] can be formed.

[0045] For a start [ above-mentioned ], according to the second technique, it originates in arranging a different-species element on the front face containing Ti, and these serve as an origin at the time of the below-mentioned heat treatment process, and it is thought that it contributes to the growth promotion of the thin line which contains titanium oxide by a kind of catalysis.

[0046] Moreover, the technique of carrying out surface roughening of the front face containing Ti as the third technique of the above is mentioned. As extent of surface roughening,  $RA \leq 1$  micrometer is desirable. As the technique of carrying out surface roughening, it is an etching reagent and the approach of forming irregularity in the front face which contains said Ti by the approach, BURASUTA and polish which form irregularity in the front face containing said Ti chemically, plasma treatment, etc. physically etc. can be applied. thus, the thing for which irregularity is formed in the front face containing Ti — the above-mentioned — un— 1 — surface type voice [ like ] can be formed.

[0047] Moreover, as the fourth technique of the above, the technique of irradiating ultraviolet rays is mentioned to the front face containing Ti. It is thought that the field where chemistry conditions (for example, oxidation number of titanium) differ can be formed in the front face containing Ti by this UV irradiation. This can attain remarkable effectiveness also by performing for example, the above-mentioned UV irradiation by the oxidizing atmosphere (inside of an acid solution or an ozone ambient atmosphere).

[0048] moreover — although the process which divided Process A and Process B was shown here — the above-mentioned process A, simultaneously the above-mentioned — un— 1 — it is also possible to form surface type voice [ like ].

[0049] If membrane formation conditions are suitably set up when specifically forming the film 11 which was shown in said process A and which uses Ti as a principal component on a substrate 12 like, it can consider as the base 10 which can be made to produce a grain, abnormality growth, etc. in a thin film, consequently has un-uniformity above-mentioned surface type voice. moreover — thus — un— 1 — when the film 11 which uses Ti with surface type voice [ like ] as a principal component is created, this process B can be skipped and degree process C which heat-treats in an oxidizing atmosphere can be performed. However, as for Process B, it is desirable to give with a controllability sufficient as another process.

[0050] giving this process B explained above — un— 1 — the path of the thin line containing the titanium oxide which can acquire surface type voice [ like ], consequently is created can be made thin. This is formed of the surface preparation by the above-mentioned process B on the front face where an ununiformity field contains Ti, and is considered to lead to making the path of a titanium oxide thin line thin by this.

[0051] That is, in this invention, before the heat treatment process for forming the thin line

containing titanium oxide, detailed irregularity can be formed in the base front face containing Ti, the field where detailed surface states differ can be formed, or growth of a thin line can be promoted in the interface of each field and a field by giving other elements. Although it is not clear about this device, it is thought that a surface site with few the surface discontinuity and the numbers of titanite-oxidizing existing [ to an interface or a grain boundary with a dissimilar material / many ] tends to serve as a start point of thin line formation. Furthermore, it is thought that the processing and UV irradiation in an acid solution contribute to enhancement of a grain boundary, the increment in the above-mentioned number of surface sites, etc.

[0052] Process C (refer to drawing 2 (c))

Then, titanium is heat-treated under the ambient atmosphere which oxidizes. The thin line 15 which the titanium and the oxidizing atmosphere on the front face of a base are made to react, and contains titanium oxide according to this process is formed.

[0053] An example of a reactor which performs the above-mentioned heat treatment here is explained using drawing 4. 41 in drawing 4 is a reaction container, and the base of the above-mentioned [ 10 ] and 43 are infrared absorption plates, and have come to be alike of the role of a sample electrode holder 44 is gas installation tubing which introduces the gas of an oxidizing atmosphere, and it is desirable to be arranged so that the material gas concentration near a base may become homogeneity. 46 is the exhaust air line of gas and is connected with a turbo molecular pump or rotary PUMP. 47 is an infrared lamp for substrate heating, and 48 is a condensing mirror for collecting infrared radiation to an infrared absorption plate efficiently. Although omitted by a diagram, the thermocouple which measures the temperature of the vacuum gage which acts as the monitor of the pressure in a container, or a base is incorporated. You may be equipment of not only the equipment explained, of course here but the electric furnace mold which heats the whole from the exterior.

[0054] The oxidizing atmosphere and temperature which heat-treat are set up suitably. The temperature of heat treatment has the desirable range of 600 degrees C - 900 degrees C.

[0055] Moreover, H<sub>2</sub>O gas, O<sub>2</sub> gas, etc. can be used as an oxidizing atmosphere which oxidizes Above Ti. moreover, the thing for which an inert atmosphere is mixed and used for the above-mentioned oxidizing atmosphere in order to control to moderate total pressure -- although -- it can do. As an oxidizing atmosphere which oxidizes Ti especially, H<sub>2</sub>O gas is desirable. Furthermore, it is desirable from the ability for mixing hydrogen (H<sub>2</sub> gas) to make the path of a titanium oxide thin line thin, and increase the amount of generation in the above-mentioned oxidizing atmosphere.

[0056] as explained above, after the manufacture approach of the titanium oxide thin line of this invention carries out non-entropy of the base which has a titanium element on a front face as mentioned above -- a steam -- and -- or titanium oxide is made to grow in the shape of a thin line by heat-treating in oxidizing atmospheres, such as oxygen, using a gaseous-phase (oxidizing atmosphere)-solid phase (titanium) reaction

[0057] According to the manufacture approach of this invention, it is possible for a rear spring supporter and die length to control a rear spring supporter and a configuration in several 10nm - 10 micrometers of numbers from several nm as a path of a thin line at the diameter of several micrometers, and to create a titanium oxide whisker. By C, the thin line containing titanium oxide can be formed from the above process A.

[0058] Next, the thin line 15 containing the titanium oxide formed by the manufacture approach of this invention is explained.

[0059] According to the above-mentioned manufacture approach, the titanium oxide thin line which used titanium oxide as the principal component is obtained. Moreover, a crystalline high titanium oxide whisker can be obtained especially. Moreover, this titanium oxide whisker can take the crystal structure of a rutile mold and an anatase mold according to the above-mentioned manufacture creation conditions. Although a whisker (crystal whisker) generally points out the crystal which grew needlelike in many cases, it shall not be concerned with crystalline existence in this invention, but shall have the linear configurations also including what was crooked, a thing with branch separation, and a spiral thing of having sufficient aspect ratio.

[0060] Drawing 1 is the thin line containing the titanium oxide manufactured by the manufacture approach of this invention, for example, the schematic diagram showing the example of the configuration of a titanium oxide whisker. As shown in drawing 1, a column-like thing, the thing which is pillar-shaped like drawing 1 (c), and changes a size gradually, and the thing of the configuration where two or more pillar-shaped objects coalesced as shown in drawing 1 (d) can acquire the configuration of the titanium oxide whisker manufactured by the manufacture approach of this invention like a string-like thing and drawing 1 (b) like drawing 1 (a).

[0061] The thin line containing the titanium oxide obtained by this invention shown in drawing 1 (b), (c), and (d) has the edge configuration which shows field bearing, and is a \*\*\*\* whisker crystal. although it is dependent on creation conditions, the size of a whisker is several nm – several micrometers, and die length can obtain the thing of the range of several 10nm – hundreds of micrometers — it comes out.

[0062] Moreover, if the manufacture approach of this invention is used, since it has the thin line 15 which contains the titanium oxide which was arranged by having directivity to the base 10 and the base, and to carry out like drawing 3, it can consider as the structure. Of course, it is also possible to separate and use the thin line 15 containing titanium oxide from the base of the nano structure.

[0063] The thin line containing the titanium oxide manufactured by the manufacture approach of this invention can be excellent in crystallinity, and since the path is nano size, it can begin an optoelectric transducer, a photocatalyst, and an electron emission component, and it can apply them in the large range as functional materials, such as various electron devices and a micro device, a structural material, etc. Moreover, the thin line containing the titanium oxide of this invention can also be used as reinforcement, such as plastics.

[0064]

[Example] An example is raised to below and this invention is explained concretely.

[0065] The manufacture approach of the titanium oxide thin line of this invention is explained later on in order using one or less example and drawing 2 (a) – (c).

[0066] Process (a)

Reference which produced the washing back with an organic solvent and pure water, fully produced the film 11 of Ti with a thickness of 1 micrometer by the spatter in the substrate 12 of this example, and constituted the base 10 in it using the quartz substrate ( drawing 2 a). the place which performed FE-SEM observation after this process — Ti The grain (un— 1 — a front face [ like ]) of submicron size was observed on the front face of the film 11.

[0067] Process (c)

Then, the titanium oxide whisker was grown up by heat-treating a sample under a steam and the mixed ambient atmosphere of helium.

[0068] In this example, it installed in the reactor which showed the sample to drawing 4, and first, by gaseous helium, bubbling of the pure water (vapor pressure of 864.5Pa (6.5torr)) held at 5 degrees C was carried out, it introduced by flow rate 50 ml/min from the gas installation tubing 44, and the pressure in a reaction container was maintained to 10.108x104Pa (760torr). And the infrared lamp was turned on and 1hr was heat-treated for sample temperature at 700 degrees C. And after erasing the infrared lamp and making substrate temperature into the room temperature, gas supply was intercepted and the sample was taken out in atmospheric air.

[0069] Assessment (structure observation)

The front face of the taken-out sample and the cross section were observed in FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope: field emission scanning electron microscope). Consequently, growth of the whisker of titanium oxide was checked from the base. Moreover, existence of a rutile type titanium dioxide was shown by the X diffraction.

[0070] Moreover, for the configuration of a titanium oxide whisker, the column-like whisker which are several 100nm – 10 micrometers of numbers, and was excellent in linearity as shown in drawing 1 (b) is [ the path of a whisker / 100nm – about 300nm and die length ] \*\*\*\*\* Moreover, a thing with the edge configuration which shows field bearing is in a whisker, and whisker crystal growth was carried out clearly.

[0071] The thin line containing titanium oxide was formed in example 2 this example. Hereafter, the manufacture approach of the titanium oxide thin line of this invention is explained later on in order using drawing 2 (a) – (c).

[0072] Process (a)

Reference which produced the washing back with an organic solvent and pure water, fully produced the Ti film 11 with a thickness of 1 micrometer by the spatter in the substrate 12 of this example, and constituted the base 10 in it using the quartz substrate ( drawing 2 a).

[0073] Process (b)

The anodic oxidation process was given. Using the anodic oxidation equipment which shows anodic oxidation to drawing 5, the acid electrolytic solution was used as the 0.3M oxalic acid water solution, and held the solution at 17 degrees C with the constant temperature bath. The anodic oxidation electrical potential difference was set to DC40V, and anodizing time amount was set to 1min. When the front face after anodic oxidation was observed by AFM (atomic force microscope) and SEM after this process, the irregularity of several 10nm was checked in the front face.

[0074] Process (c)

Then, the thin line 15 which contains titanium oxide by heat-treating a sample under a steam and the mixed ambient atmosphere of helium was grown up.

[0075] In this example, it installed in the reactor which showed the sample to drawing 4, and first, by gaseous helium, bubbling of the pure water (vapor pressure of 864.5Pa (6.5torr)) held at 5 degrees C was carried out, it introduced by flow rate 50 ml/min from the gas installation tubing 44, and the pressure in a reaction container was maintained to 10.108x104Pa (760torr). And the infrared lamp was turned on and 1hr was heat-treated for sample temperature at 700 degrees C. And after erasing the infrared lamp and making substrate

temperature into the room temperature, gas supply was intercepted and the sample was taken out in atmospheric air.

[0076] Assessment (structure observation)

The front face of the taken-out sample and the cross section were observed in FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope: field emission scanning electron microscope). Consequently, growth of the whisker of titanium oxide was checked from the base. Moreover, existence of a rutile type titanium dioxide was shown by the X diffraction.

[0077] Moreover, the configuration of a titanium oxide whisker had the thin path compared with the example 1, as shown in drawing 1 (b), it excelled in linearity, and 10nm – about 100nm and die length are several 100nm – 10 micrometers of numbers, and the column-like whisker was seen. Moreover, there were many amounts of a whisker a little compared with an example 1. Moreover, there are some whiskers which have the edge configuration which shows field bearing, and whisker crystal growth was carried out clearly.

[0078] In example 3 this example, it sets at a process (a), and is Ti after producing Ti film. Vacuum evaporation formation of the aluminum film was further carried out on the film at 0.5nm considerable amount and island shape. Other processes applied to the example 2 correspondingly.

[0079] In this example, 30nm – about 200nm and die length were excellent in linearity, as it was several 100nm – 10 micrometers of numbers and was shown in drawing 1 (b), and as for the configuration of a titanium oxide whisker, the column-like whisker was seen, as for the path. Moreover, there were many amounts of a whisker a little compared with an example 2.

[0080] Moreover, instead of aluminum, also when the same effectiveness used Ba, Zr, Mo, Y, La, Cu, Zn, Zr, and Mo, it was checked. This showed that the amount of generation of a titanium oxide whisker increased on Ti film front face by arranging elements other than Ti including aluminum island shape or discretely.

[0081] In example 4 and example 5 this example, it sets at a process (b), and is A12 3 (SO4) as the electrolytic solution for anodic oxidation to 0.3M sulfuric acid (example 4) and 0.3M sulfuric acid. The electrolytic solution (example 5) added 0.01M was used. Other processes applied to the example 2 correspondingly.

[0082] In this examples 4 and 5, the path of a titanium oxide whisker is 10nm – about 100nm, die length is several 100nm – 10 micrometers of numbers, and the column-like whisker which was excellent in linearity as shown in drawing 1 (b) was seen. Moreover, the amount of a whisker had more examples 5 compared with the example 4.

[0083] Although anodized in the acid solution containing a metal ion in the example 5, also when the same effectiveness used ion, such as Li, Na, K, Mg, calcium, Sr, Ba, Cu, and Zn, it was checked instead of aluminum ion. It turned out that elements other than Ti can be arranged on Ti film front face, and the amount of generation of a titanium oxide whisker can be increased from this by adding other element ion including aluminum to the electrolytic solution for anodic oxidation.

[0084] In example 6 this example, in the process (c), it is heat-treating under the mixed ambient atmosphere of a steam, helium, and hydrogen, and the titanium oxide whisker was formed. In this example, first, bubbling of the pure water held at 5 degrees C was carried out, it introduced by flow rate 50 ml/min from the gas installation tubing 44, the pressure in a reaction container was maintained to  $10.108 \times 10^4 \text{ Pa}$  (760torr) with the hydrogen gas of 50 time helium dilution, and 1hr was heat-treated at 700 degrees C. Other processes applied to

the example 4 correspondingly.

[0085] In this example, compared with the example 4, still more thinly, 5nm – about 50nm and die length were several 100nm – several micrometers, and, as for the configuration of a titanium oxide whisker, and the path, the amount also had them. [ much ] The column-like thing, the thing which is pillar-shaped like drawing 1 (c), and a size changes gradually, the thing of the configuration where two or more pillar-shaped objects coalesced as shown in drawing 1 (d), etc. were seen like a string-like thing and drawing 1 (b) like drawing 1 (a) in a configuration. Moreover, a thing with the edge configuration which shows field bearing is in drawing 1 (b), (c), and (d), and whisker crystal growth was carried out clearly.

[0086] From this, by heat-treating in the ambient atmosphere containing hydrogen showed that the path of a titanium oxide whisker became thin and there was an inclination for the amount of generation to increase.

[0087] In example 7 this example, in the process (c), it is heat-treating and the titanium oxide whisker was formed under the mixed ambient atmosphere of a steam, helium, and hydrogen. In this example, with the hydrogen gas of 50 time helium dilution, bubbling of the pure water was carried out, it introduced by flow rate 50 ml/min from the gas installation tubing 44, the pressure in a reaction container was maintained to 10.108x104Pa (760torr), and 1hr was heat-treated at 700 degrees C. Vapor pressure was changed by setting the temperature of pure water as 1 degree C, 5 degrees C, and 10 degrees C, respectively, and the H2O concentration in an ambient atmosphere was controlled. Other processes applied to the example 2 correspondingly.

[0088] The configuration of a titanium oxide whisker had the inclination for the diameter of a whisker to be thick as the time when an H2O partial pressure is large. Moreover, the amount of generation of a whisker also suited many inclinations.

[0089] In example 8 this example, in the process (c), it is heat-treating under the mixed ambient atmosphere of oxygen, nitrogen, and hydrogen, and the titanium oxide whisker was formed. In this example, mixed gas of 20% of oxygen, 2% of hydrogen, and 78% of nitrogen was introduced by flow rate 50 ml/min from the gas installation tubing 44, the pressure in a reaction container was maintained to 10.108x104Pa (760torr), and 1hr was heat-treated at 700 degrees C. Other processes applied to the example 2 correspondingly.

[0090] The configuration of a titanium oxide whisker had the thick diameter of a whisker compared with the case where H2O is used as an oxidizing atmosphere, and linearity was good although there was an inclination for die length to be short. Moreover, the amount of generation of a whisker also suited many inclinations.

[0091] In example 9 this example, the temperature of heat treatment was changed to 600 degrees C, 700 degrees C, 800 degrees C, 900 degrees C, and 1000 degrees C in the process (c). Other processes applied to the example 4 correspondingly.

[0092] In the sample with a heat treatment temperature of 600 degrees C, the titanium oxide thin line did not recognize deer existence only, but the die length was also short. It takes for raising heat treatment temperature, and has the inclination for the die length of a titanium oxide whisker to become long, and many titanium oxide whiskers with a die length of several microns came to be seen at 700 degrees C. In 800 degrees C, the inclination for the size of a titanium oxide whisker to become thick was seen. Moreover, the inclination for a whisker to become short in 1000 degrees C was presented.

[0093] In example 10 this example, the anodic oxidation electrical potential difference was



set to 0V, 10V, 20V, 30V, and 40V in the process (b). Other processes applied to the example 4 correspondingly. When an anodic oxidation electrical potential difference was high, there is an inclination for the size of a whisker to be thin and the whisker which has a diameter 300nm or less had a large number in the sample using the anodic oxidation electrical potential difference beyond 20V especially.

[0094] Example 11 this example is an example which created the nano structure possessing a titanium oxide whisker. In this example, it applied to the example 4 correspondingly except for the process (c). In the process (c) of this example, in the reaction container, flow rate 10 ml/min installation of the oxygen gas was carried out, the pressure in a reaction container was set to 133Pa (1torr), and heat treatment of 600 degrees C and 1hr was performed for base temperature.

[0095] A whisker and the nano structure as shown in drawing 3 by FE-SEM were checked. Furthermore, existence of anatase mold titanium oxide was checked according to the X diffraction.

[0096] When 5nm of Pt(s) was vapor-deposited, it put in into the methanol water solution (methanol: water =1:6) and the high-pressure mercury lamp performed the optical exposure to the nano structure created in the nano structure and the examples 4 and 8 of this example 11, hydrogen was checked and it checked that each had photocatalyst activity. There were many amounts of hydrogen to generate in order of this example 11, an example 4, and an example 8.

[0097] The manufacture approach of the titanium oxide thin line of this invention is explained later on in order using 12 or less example and drawing 2 (a) - (c).

[0098] Process (a)

Ti plate of 99.99% of purity was prepared as a base 10.

[0099] Process (b)

After carrying out electrolytic polishing of the above-mentioned Ti plate 10 in the mixed bath of a sulfuric acid and a glycerol, unevenness of submicron size was formed in the front face by performing surface preparation by the diamond abrasive material with a particle size of 0.25 micrometers. When the front face of this base 10 was observed by AFM (atomic force microscope) and SEM, the irregularity of several 100nm was checked.

[0100] When the process (c) was performed for the above-mentioned sample on the same conditions as an example 2, the path was able to obtain so much the titanium oxide whisker which is about 50-100nm like the example 2. Moreover, there are some whiskers which have the edge configuration which shows field bearing, and whisker crystal growth was carried out clearly.

[0101] The manufacture approach of the titanium oxide thin line of this example is explained later on in order using 13 or less example and drawing 2 (a) - (c).

[0102] Process (a)

Reference which formed the washing back with an organic solvent and pure water, fully formed the film 11 of Ti with a thickness of 1 micrometer by the spatter in the substrate 12 of this example, and constituted the base 10 in it using the quartz substrate ( drawing 2 a).

[0103] Process (b)

In this example, the discontinuous Ba film was formed on Ti film 11 front face on the above-mentioned Ti film 11 by carrying out vacuum deposition of the Ba of 0.5nm considerable amount.

[0104] Process (c)

Then, the titanium oxide whisker was grown up by heat-treating a sample under a steam and the mixed ambient atmosphere of helium.

[0105] In this example, it installed in the reactor which showed the sample to drawing 4, and first, by gaseous helium, bubbling of the pure water (vapor pressure of 864.5Pa (6.5torr)) held at 5 degrees C was carried out, it introduced by flow rate 50 ml/min from the gas installation tubing 44, and the pressure in a reaction container was maintained to 10.108x104Pa (760torr). And the infrared lamp was turned on and 1hr was heat-treated for sample temperature at 700 degrees C. And after erasing the infrared lamp and making substrate temperature into the room temperature, gas supply was intercepted and the sample was taken out in atmospheric air.

[0106] Assessment (structure observation)

The front face of the taken-out sample and the cross section were observed in FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope: field emission scanning electron microscope). Consequently, the whisker crystal growth of titanium oxide was checked from the base. Moreover, existence of a rutile type titanium dioxide was shown by the X diffraction.

[0107] Moreover, the configuration of a titanium oxide whisker had the good homogeneity of the path of a whisker, and was comparatively long. [ of the die length of a whisker ] From this, the surface discontinuous Ba film can carry out a catalysis, and can think that growth of a whisker was promoted.

[0108] Moreover, the same effectiveness was seen when the discontinuous film of aluminum, Cu, Zn, Zr, and Mo was formed instead of Ba.

[0109] It replaces with the process (b) of an example 13 in example 14 this example, and is 0.1M. ZnNO<sub>3</sub> It is making it immersed into a water solution, and Zn was given to the front face. When the above-mentioned sample was heat-treated on the same conditions as an example 13, the whisker which was comparatively excellent in linearity grew up to be high density, and there were many thin whiskers.

[0110] It is thought that growth of a whisker promoted from this in the location to which Zn was given by the front face. moreover, ZnNO<sub>3</sub> instead of — LiNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub> PO<sub>4</sub>, KCl, Mg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, calcium (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, La (NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and CuSO<sub>4</sub>, and Zr (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> etc. — the same effectiveness was acquired also when immersed in a water solution.

[0111] It replaces with the process (b) of an example 13 in example 15 this example, and is CuSO<sub>4</sub> of concentration 10 g/l. In the water solution, it is carrying out the seal of approval of the negative potential to the above-mentioned Ti film 11, and the considerable amount of 1nm thickness was electrodeposited for Cu.

[0112] When the above-mentioned sample was heat-treated on the same conditions as an example 13, the homogeneity of the size of a whisker was good and the die length of a whisker was long comparatively. From this, the surface discontinuity (island shape) Cu film can carry out a catalysis, and can think that growth of a whisker was promoted.

[0113] It replaced with the process (b) of an example 13, and the base 10 was made immersed into a 0.1M sulfuric-acid solution in example 16 this example. When the above-mentioned sample was heat-treated on the same conditions as an example 13, it excelled in the linearity of a whisker comparatively, and there were many thin whiskers.

[0114] From this, generation of an oxide film and detailed unevenness arise by being immersed into a sulfuric acid according to the difference in the oxidation rate depending on

the crystal face and the chemistry condition on the front face of Ti, and it is considered by this for growth of a whisker to have promoted.

[0115] It is 1M to the pan after anodizing like the process (b) of an example 2 in example 17 this example. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> The base 10 was immersed in inside and the high-pressure mercury lamp (output of 5kW) was irradiated between 5min.

[0116] When the above-mentioned base 10 was heat-treated on the same conditions as an example 2, there were many thin whiskers and the amount of a whisker also had them. [ comparatively many ] From this, the enhancement of the grain boundary by the difference of the etch rate which originated in the difference in a surface state by UV irradiation, and irregularity are reinforced, and it is thought that whisker growth was promoted.

[0117] The manufacture approach of the titanium oxide thin line of this example is explained later on in order using 18 or less example and drawing 2 (a) – (c).

[0118] Process (a)

Reference which formed the titanium oxide film 11 with a thickness of about 10 micrometers by calcinating 30min at 500 degrees C in atmospheric air, and constituted the base 10 after making the substrate 12 of this example gel the titanium oxide particle P25 of enough the product made from Japanese Aerosil after washing with an organic solvent and pure water using a quartz substrate and applying on a quartz-glass substrate ( drawing 2 a).

[0119] Process (b)

Then, ultraviolet rays were irradiated between 5min with the high-pressure mercury lamp (output of 5kW) at the above-mentioned titanium oxide film 11.

[0120] Process (c)

Then, the titanium oxide whisker was grown up by heat-treating a sample under a steam and the mixed ambient atmosphere of helium.

[0121] In this example, it installed in the reactor which showed the sample to drawing 4, and first, by gaseous helium, bubbling of the pure water (vapor pressure of 864.5Pa (6.5torr)) held at 5 degrees C was carried out, it introduced by flow rate 50 ml/min from the gas installation tubing 44, and the pressure in a reaction container was maintained to 10.108x10<sup>4</sup>Pa (760torr). And the infrared lamp was turned on and 1hr was heat-treated for sample temperature at 700 degrees C. And after erasing the infrared lamp and making substrate temperature into the room temperature, gas supply was intercepted and the sample was taken out in atmospheric air.

[0122] Assessment (structure observation)

The front face of the taken-out sample and the cross section were observed in FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope: field emission scanning electron microscope).

[0123] Consequently, the whisker crystal growth of titanium oxide was checked from the base. Moreover, existence of a rutile type titanium dioxide was shown by the X diffraction. Moreover, it was checked that the whisker of several 10nm size is growing so much, and it was checked that a whisker grows up to be high density by performing UV irradiation.

[0124] The field where a chemistry condition (for example, oxidation number of titanium) changes in nano meter size in a titanium oxide front face with UV irradiation is formed, it originates in the difference of a reaction rate with the H<sub>2</sub>O ambient atmosphere in each field having arisen, and it is thought that the whisker grew up to be high density.

[0125]

[Effect of the Invention] Like, by the manufacture approach of this invention, from a base, it

excels in crystallinity and the thin line containing the titanium oxide which was explained above and which has the path of nano size, especially \*\*\*\*\* which obtains a titanium oxide whisker are made. Moreover, the thin line containing titanium oxide with directivity, especially the nano structure which allotted the titanium oxide whisker are realizable especially on a base.

[0126] The nano structure which makes the titanium of this invention the charge of a principal member can begin an optoelectric transducer, a photocatalyst, and an electron emission component, and can apply them in the large range as functional materials, such as various electron devices and a micro device, a structural material, etc. Moreover, the titanium oxide whisker of this invention can also be used as reinforcement, such as plastics.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

**JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the schematic diagram showing the example of the configuration of the thin line containing the titanium oxide of this invention.

[Drawing 2] It is process drawing showing one embodiment of the manufacture approach of the thin line containing the titanium oxide of this invention, and the nano structure.

[Drawing 3] It is the conceptual diagram showing the nano structure possessing the thin line containing the titanium oxide of this invention.

[Drawing 4] It is the conceptual diagram showing the heat treatment reactor at the time of titanium oxide whisker growth.

[Drawing 5] It is the conceptual diagram showing anodic oxidation equipment.

[Description of Notations]

10 Base

11 Film Which Uses Ti as Principal Component

12 Substrate

13 Un—— 1 — Front Face Which Has Surface Type Voice [ like ]

15 Thin Line Whisker Containing Titanium Oxide

41 Reaction Container

43 Infrared Absorption Plate

44 Gas Installation Tubing

- 46 Exhaust Air Line
- 47 Infrared Lamp
- 48 Condensing Mirror
- 49 Infrared Transparency Aperture
- 50 Thermostat
- 51 Reaction Container
- 53 Cathode
- 54 Electrolytic Solution
- 55 Ammeter
- 56 Power Source

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

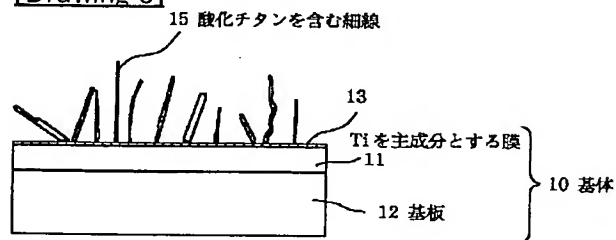
JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

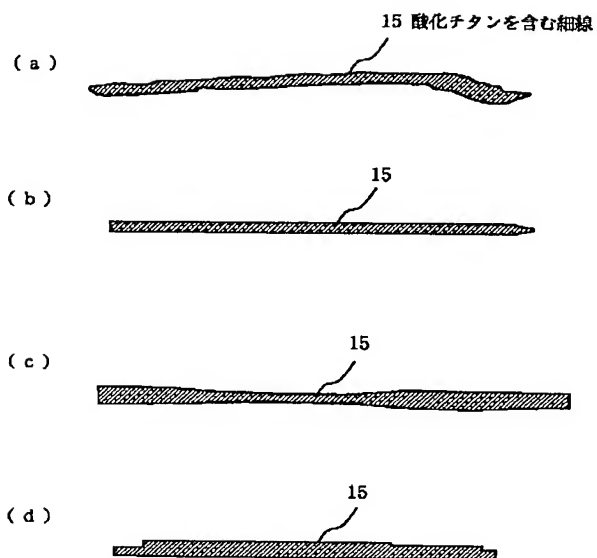
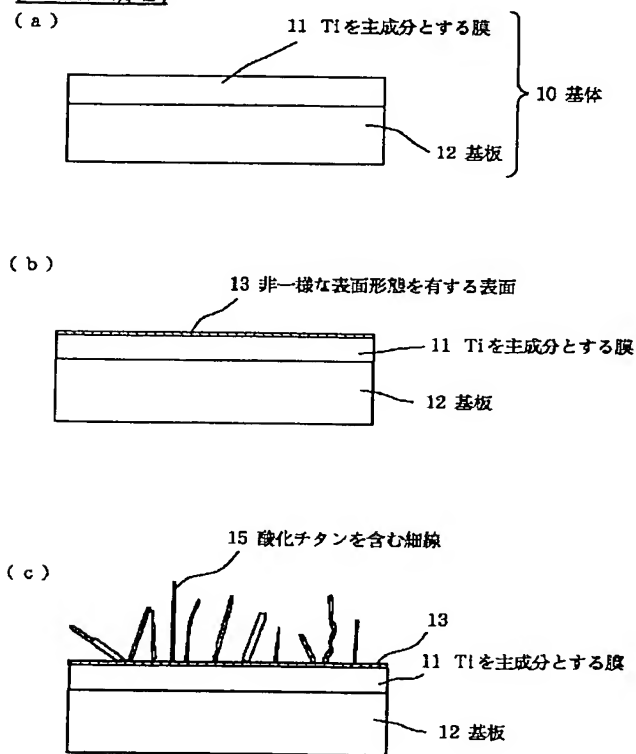
---

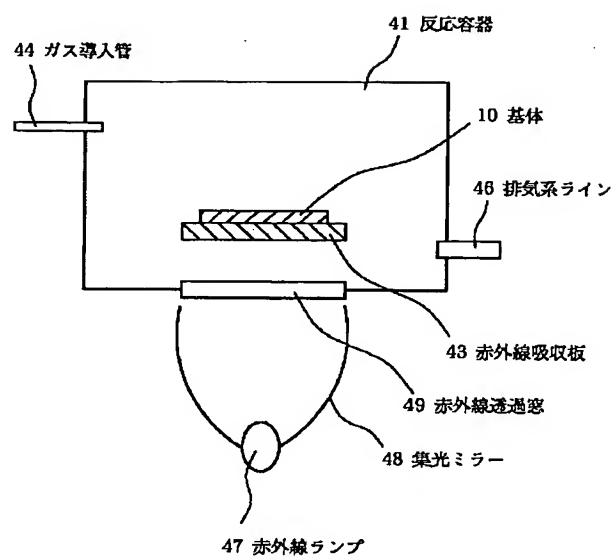
## DRAWINGS

[Drawing 3]

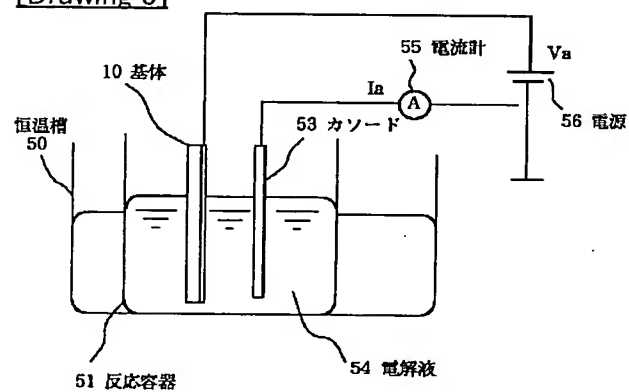


[Drawing 1]

[Drawing 2][Drawing 4]



[Drawing 5]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-203998  
(P2000-203998A)

(43) 公開日 平成12年7月25日 (2000.7.25)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 3 0 B 29/62		C 3 0 B 29/62	C
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	M

審査請求 未請求 請求項の数38 O L (全 12 頁)

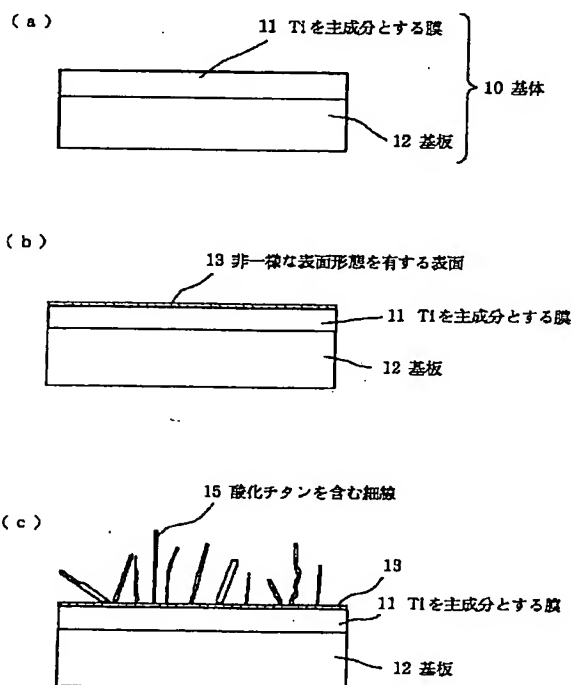
(21) 出願番号	特願平11-310601	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成11年11月1日 (1999.11.1)	(72) 発明者	岩崎 達哉 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-318552	(72) 発明者	田 透 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(32) 優先日	平成10年11月10日 (1998.11.10)	(74) 代理人	100069017 弁理士 渡辺 徳廣
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 酸化チタンを含む細線の製造方法、該製造方法により製造された細線および構造体

(57) 【要約】

【課題】 結晶性に優れ、ナノサイズの径を有する酸化チタンを含む細線、特に酸化チタンウィスカーの製造方法を提供する。

【解決手段】 チタンを含む表面11を有する基体10を用意する第一の工程(a)と、前記表面にチタンとは異なる材料13を離散的に配置する第二の工程(b)と、チタンを酸化する雰囲気中で、前記第二の工程を施した前記チタンを含む表面を熱処理して酸化チタンを含む細線15を形成する第三の工程(c)を有する酸化チタンを含む細線の製造方法。





## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B) 前記表面に、チタンとは異なる材料を離散的に配置する第二の工程、(C) チタンを酸化する雰囲気中で、前記第二の工程を施した前記チタンを含む表面を熱処理して酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項2】 (A) チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B) 前記表面に、チタンとは異なる材料を島状に配置する第二の工程、(C) チタンを酸化する雰囲気中で、前記第二の工程を施した前記チタンを含む表面を熱処理して酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項3】 前記チタンと異なる材料が、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Cu、Zn、Al、Zr、Moのいずれかであることを特徴とする請求項1または2に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項4】 前記チタンと異なる材料は、蒸着法、スパッタ法、CVD法のいずれかにより前記表面に形成されることを特徴とする請求項3に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項5】 前記第三の工程は、 $O_2$ および $H_2$ を含む雰囲気中で前記チタンを含む表面を熱処理する工程であることを特徴とする請求項1または2に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項6】 前記チタンを酸化する雰囲気は、 $H_2O$ を含む雰囲気であることを特徴とする請求項1または2に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項7】 前記チタンを酸化する雰囲気は、 $H_2O$ および $H_2$ を含む雰囲気中であることを特徴とする請求項1、2または6に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項8】 前記雰囲気中の $H_2O$ の分圧が、 $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  ( $10^{-4} \text{ torr}$ ) 以上  $2.66 \times 10^3 \text{ Pa}$  ( $20 \text{ torr}$ ) 以下であることを特徴とする請求項6または7に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項9】 前記雰囲気中の $O_2$ の分圧が、 $0.133 \text{ Pa}$  ( $10^{-3} \text{ torr}$ ) 以上  $2.66 \times 10^4 \text{ Pa}$  ( $200 \text{ torr}$ ) 以下であることを特徴とする請求項5に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項10】 前記雰囲気中の $H_2$ の分圧が、 $13.3 \text{ Pa}$  ( $100 \text{ mtorr}$ ) 以上であることを特徴とする請求項5または7に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項11】 前記第三の工程における熱処理の温度が  $600^\circ\text{C}$  以上  $900^\circ\text{C}$  以下であることを特徴とする請

求項1または2に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項12】 (A) チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B) 前記表面に、チタンとは異なる金属元素を含む液体を接触させることにより、前記表面に前記金属元素を配置する第二の工程、(C) チタンを酸化する雰囲気中で熱処理して前記表面に酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項13】 前記チタンとは異なる金属元素を含む液体は、該金属元素の水溶液であることを特徴とする請求項12に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項14】 前記水溶液は、酸溶液であることを特徴とする請求項13に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項15】 前記第二の工程は、前記液体に、前記基体を浸漬する工程であることを特徴とする請求項12に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項16】 前記第二の工程は、さらに前記液体に前記基体を浸漬した状態で前記チタンを含む表面を陽極酸化する工程であることを特徴とする請求項15に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項17】 前記金属元素が、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Cu、Zn、Al、Zr、Moのいずれかから選ばれた金属元素であることを特徴とする請求項12に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項18】 前記チタンを酸化する雰囲気は、 $O_2$ および $H_2$ を含む雰囲気であることを特徴とする請求項12に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項19】 前記チタンを酸化する雰囲気は、 $H_2O$ を含む雰囲気であることを特徴とする請求項12に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項20】 前記チタンを酸化する雰囲気は、 $H_2O$ および $H_2$ を含む雰囲気であることを特徴とする請求項19に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項21】 前記雰囲気中の $H_2O$ の分圧が、 $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  ( $10^{-4} \text{ torr}$ ) 以上  $2.66 \times 10^3 \text{ Pa}$  ( $20 \text{ torr}$ ) 以下であることを特徴とする請求項19または20に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項22】 前記雰囲気中の $O_2$ の分圧が、 $0.133 \text{ Pa}$  ( $10^{-3} \text{ torr}$ ) 以上  $2.66 \times 10^4 \text{ Pa}$  ( $200 \text{ torr}$ ) 以下であることを特徴とする請求項18に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項23】 前記雰囲気中の $H_2$ の分圧が、 $13.3 \text{ Pa}$  ( $100 \text{ mtorr}$ ) 以上であることを特徴とする請求項18または20に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項24】 前記第三の工程における熱処理の温度

が600℃以上900℃以下であることを特徴とする請求項12に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項25】 (A) チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B) 前記表面を粗面化する第二の工程、(C) チタンを酸化する雰囲気中で熱処理して前記表面に酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項26】 前記第二の工程は、前記表面をエッチングする工程であることを特徴とする請求項25に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項27】 前記チタンを酸化する雰囲気は、 $O_2$ および $H_2$ を含む雰囲気であることを特徴とする請求項25に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項28】 前記チタンを酸化する雰囲気は、 $H_2O$ を含む雰囲気であることを特徴とする請求項25に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項29】 前記チタンを酸化する雰囲気は、 $H_2O$ および $H_2$ を含む雰囲気であることを特徴とする請求項28に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項30】 前記雰囲気中の $H_2O$ の分圧が、 $1.33 \times 10^{-2} \text{ Pa}$  ( $10^{-4} \text{ torr}$ ) 以上 $2.66 \times 10^3 \text{ Pa}$  ( $20 \text{ torr}$ ) 以下であることを特徴とする請求項28または29に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項31】 前記雰囲気中の $O_2$ の分圧が、 $0.133 \text{ Pa}$  ( $10^{-3} \text{ torr}$ ) 以上 $2.66 \times 10^4 \text{ Pa}$  ( $200 \text{ torr}$ ) 以下であることを特徴とする、請求項27に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項32】 前記雰囲気中の $H_2$ の分圧が、 $13.3 \text{ Pa}$  ( $100 \text{ mtorr}$ ) 以上であることを特徴とする請求項27または29に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項33】 前記第三の工程における熱処理の温度が600℃以上900℃以下であることを特徴とする請求項25に記載の酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項34】 (A) チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B) 前記表面に紫外線を照射する第二の工程、(C) チタンを酸化する雰囲気中で熱処理し、前記表面に酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法。

【請求項35】 酸化チタンを含む細線であって、請求項1、2、12、25または34の何れかに記載の製造方法により製造された酸化チタンを含む細線。

【請求項36】 前記細線が、酸化チタンを含むウィスカー結晶であることを特徴とする請求項35に記載の酸化チタンを含む細線。

【請求項37】 基体と、該基体上に請求項35記載の酸化チタンを含む細線を具備することを特徴とする構造

体。

【請求項38】 前記細線が、酸化チタンを含むウィスカー結晶であることを特徴とする請求項37に記載の構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化チタンを含む細線の製造方法、該製造方法により製造される細線および構造体に関する。特に酸化チタンウィスカー製造方法に関する。さらに詳しくは、電子デバイスやマイクロデバイスなどの機能材料や構造材料などとして、広い範囲で利用可能な酸化チタンウィスカーであり、特に機能材料の例としては光電変換素子、光触媒素子、電子放出材料などに関する。

【0002】

【従来の技術】酸化チタン材料は、その光半導体特性や光触媒作用の応用として、光太陽電池、有害物質の分解、抗菌などを中心に研究が盛んに行われている。たとえば、特開平8-302498号公報には、酸化チタン微粒子の抗菌作用を建築材料に利用した例が開示されている。

【0003】また、グレッツェル(M. Gratzel)らは、コロイド溶液の塗布、焼成により作成した数nmサイズの $TiO_2$ 微粒子を用いて湿式太陽電池を試作し、エネルギー変換効率は7.1~7.9%を得ている。(B. O' Regan et. al "NATURE" 353 (1991) 737)。この比較的大きな変換効率は、酸化チタンのサイズをナノメートルサイズに小さくし、表面積を大きくすることで実現している。

【0004】他にも、最近では、酸化チタン表面に紫外線を照射すると、30~80nmの大きさで親水性と親油性領域が形成され、マクロには親水性と親油性を併せ持つ表面性を示すようになるという報告がなされている("NATURE" 388 (1997) 431)。

【0005】これらの例にも見てとれるように、酸化チタンは、その大きさをナノサイズまで小さくすることにより、新たな機能を有する材料なる可能性がある。これらは、n型半導体である酸化チタンをある特徴的な長さより小さいサイズにすることにより、電子の閉じ込めや、表面作用において、特異な電気的、光学的、化学的性質が現れたものと考えられるが、その本質は明らかでない部分が多い。

【0006】これらを踏まえ、ナノサイズの酸化チタン材料は、電子デバイスやマイクロデバイスなどにおいて新たな機能材料や構造材料として、幅広い応用を期待できる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このように、ナノサイズの大きさを有し、さらには結晶性の優れた酸化チタン材料を実現できれば、光電変換機能をはじめとする電気

的、光学的、化学的性質のさらなる向上が期待できる。しかしながら、従来、ナノサイズの大きさを有し結晶性に優れた酸化チタン材料を、簡便な手法で作成することはことは難しかった。

【0008】一般にナノサイズの材料を作成する方法として、フォトリソグラフィーをはじめ、電子線露光、X線露光などの微細パターン描画技術をはじめとする半導体加工技術による作成方法があげられる。しかし、これらの方法は、歩留まりの悪さや装置のコストが高いなどの問題があり、簡易な方法で再現性よく作成できる方法が望まれている。

【0009】また、先のM. Gratzelらの微粒子の作成方法はコロイド溶液の塗布と焼成による比較的簡易な方法であるが、作成される酸化チタンの結晶性や微粒子形状などに対して、制御性や再現性に課題がある。

【0010】他には、益田らが、酸化チタンにより、陽極酸化アルミナのレプリカをとり、ポーラスTiO<sub>2</sub>を構成した例が挙げられる(“Jpn. J. Appl. Phys.” 31 (1992) L1775~L1777, “J. of Materials Sci. Lett.” 15 (1996) 1228~1230)。しかし、この方法は、レプリカをとる過程において、多くの煩雑な工程を経なければならない事、電着によりTiO<sub>2</sub>を形成するためその結晶性が悪いことなどの課題が挙げられる。

【0011】一方、結晶性の優れた材料としてウィスカー結晶が知られる。ウィスカー結晶の作成方法としては、ハロゲン化物を原材料として用い、還元法、気相化学成長法により作成する方法が知られており、チタン化合物としてTiC、TiNなどが合成されている。

【0012】酸化チタンのウィスカーを作成した例としては、サブミクロンサイズのチタン酸カリウムウィスカーが開発され、繊維強化プラスチックや繊維強化金属、繊維強化セラミックへの応用が試みられている(“日本金属学会誌” 58 (1994) 69~77)。ただし、これらは粉末状のものであり、基板上に配することはできていない。また、ウィスカーサイズが径0.2~1.0μm、長さ5~60μmであり、ナノサイズ特有の効果を引き出すためには、更なる微細化が必要である。

【0013】他には、シー コーデット(C. Coddett)らにより、Tiの板を、H<sub>2</sub>O含有雰囲気中で熱処理することで酸化チタンウィスカーの成長が選ばれた報告がある(“C. R. Acad. Sc. Paris,” t. 281 (1975) 507~510)が、この場合も径の太さは10μm程度と太い。

【0014】本発明は、上記を鑑みてなされたものであり、結晶性に優れた酸化チタン材料、特にナノサイズの酸化チタン細線および酸化チタンウィスカー、それらの製造方法を提供するものである。さらには、基体上に上記酸化チタン細線あるいは酸化チタンウィスカーを配置

したナノ構造体を提供することを目的とするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の第一の態様は、

(A) チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B) 前記表面に、チタンとは異なる材料を離散的に配置する第二の工程、(C) チタンを酸化する雰囲気中で、前記第二の工程を施した前記チタンを含む表面を熱処理して酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法にある。

【0016】また、本発明の第二の態様は、(A) チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、

(B) 前記表面に、チタンとは異なる材料を島状に配置する第二の工程、(C) チタンを酸化する雰囲気中で、前記第二の工程を施した前記チタンを含む表面を熱処理して酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法にある。

【0017】本発明の態様において、前記チタンと異なる材料が、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Cu、Zn、Al、Zr、Moのいずれかであることが好ましい。前記チタンと異なる材料は、蒸着法、スパッタ法、CVD法のいずれかにより前記表面に形成されることが好ましい。

【0018】前記第三の工程は、O<sub>2</sub>およびH<sub>2</sub>を含む雰囲気中で前記チタンを含む表面を熱処理する工程であることが好ましい。前記チタンを酸化する雰囲気は、H<sub>2</sub>Oを含む雰囲気であることが好ましい。前記チタンを酸化する雰囲気は、H<sub>2</sub>OおよびH<sub>2</sub>を含む雰囲気中であることが好ましい。

【0019】前記雰囲気中のH<sub>2</sub>Oの分圧が、 $1.33 \times 10^{-2}$  Pa (10<sup>-4</sup> torr) 以上  $2.66 \times 10^3$  Pa (20 torr) 以下であることが好ましい。前記雰囲気中のO<sub>2</sub>の分圧が、0.133 Pa (10<sup>-3</sup> torr) 以上  $2.66 \times 10^4$  Pa (200 torr) 以下であることが好ましい。前記雰囲気中のH<sub>2</sub>の分圧が、13.3 Pa (100 mtorr) 以上であることが好ましい。

【0020】前記第三の工程における熱処理の温度が600℃以上900℃以下であることが好ましい。

【0021】さらには、本発明の第三の態様は、(A) チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B) 前記表面に、チタンとは異なる金属元素を含む液体を接触させることにより、前記表面に前記金属元素を配置する第二の工程、(C) チタンを酸化する雰囲気中で熱処理して前記表面に酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法にある。

【0022】前記チタンとは異なる金属元素を含む液体は、該金属元素の水溶液であることが好ましい。前記水溶液は、酸溶液であることが好ましい。前記第二の工程は、前記液体に、前記基体を浸漬する工程であることが好ましい。前記第二の工程は、さらに前記液体に前記基体を浸漬した状態で前記チタンを含む表面を陽極酸化する工程であることが好ましい。

【0023】前記金属元素が、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Cu、Zn、Al、Zr、Moのいずれかから選ばれた金属元素であることが好ましい。

【0024】さらには、本発明の第四の態様は、(A)チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B)前記表面を粗面化する第二の工程、(C)チタンを酸化する雰囲気中で熱処理して前記表面に酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法にある。前記第二の工程は、前記表面をエッチングする工程であることが好ましい。

【0025】さらには、本発明の第五の態様は、(A)チタンを含む表面を有する基体を用意する第一の工程、(B)前記表面に紫外線を照射する第二の工程、(C)チタンを酸化する雰囲気中で熱処理し、前記表面に酸化チタンを含む細線を形成する第三の工程を有することを特徴とする酸化チタンを含む細線の製造方法にある。

【0026】さらには、本発明の第六の態様は、酸化チタンを含む細線であって、上記の製造方法により製造された酸化チタンを含む細線にある。前記細線が、酸化チタンを含むウイスカー結晶であることが好ましい。

【0027】さらには、本発明の第七の態様は、基体と、該基体上に上記の酸化チタンを含む細線を具備することを特徴とする構造体にある。前記細線が、酸化チタンを含むウイスカー結晶であることが好ましい。

【0028】上記の本発明の製造方法によれば、結晶性に優れ、ナノサイズの径を有する酸化チタンを含む細線、特に、酸化チタンウイスカーを大量に制御性高く得ることができる。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明の酸化チタンを含む細線の製造方法について図2を用いて説明する。本発明の製造方法は、表面にチタンを有する基体を、酸化雰囲気中で熱処理することにより、基体の表面から酸化チタンを含む細線を成長させることを特徴とする。

【0030】特に、表面にチタンを有する基体は、その表面形態に非一様性を有するものを用いる。このように表面形態を非一様性にする事で、作成される酸化チタンウイスカーの径を細くし、さらにウイスカーの生成量を増やす事ができる。

【0031】ここでチタンを有する表面形態の非一様性

とは、表面に数ミクロンから原子スケールの大きさの表面形態の異なる領域が広い面積にわたり多数形成されることを意味する。本発明においては、それぞれの領域の大きさは小さい方が、酸化チタンウイスカーの径を細くするためには好ましい。

【0032】チタンを有する表面形態の非一様性としては、例えば幾何学的形状としての凸凹を始め、材料、組成、結晶方位、結晶性などの物理的構成、ダングリングボンド、表面終端元素、表面酸化膜及びその膜厚などの表面化学状態、さらにはそれらに起因する仕事関数、親水性、抵抗率、融点、誘電率などの物理化学的性質などが挙げられる。

【0033】以下、図2(a)～(c)を用い、本発明の酸化チタンを含む細線の具体的な製造方法の一例を順に追って説明する。図2において、10は基体、11はTiを主成分とする膜、12は基板、15は酸化チタンを含む細線である。

【0034】工程A(図2(a)参照)

まず、表面にチタン(Ti)を含む表面を有する基体10を用意する。基体10としては、表面にチタンを有していればよく、例えばチタンの板や、チタン合金の板、図2(a)に示すように石英ガラスやSi等の各種基板12上にTiを主成分とする膜11を形成した基体などを好ましく用いることができる。ここで、Tiを主成分とする膜11は、例えば、Tiを抵抗加熱蒸着、EB蒸着、スパッタ、CVD、メッキをはじめとする任意の製膜方法により成膜することができる。

【0035】工程B(図2(b)参照)

続いて、Tiを含む表面を非一様な表面形態に処理する。具体的には、第一の手法として、Tiを含む表面上に、Tiとは異なる材料を被覆することにより行うことができる。また、第二の手法としては、Tiを含む表面に、Tiとは異なる金属元素を含む液体を接触することによっても行うことができる。さらには、第三の手法として、Tiを含む表面を粗面化することによっても行うことができる。あるいは、また、第四の手法として、Tiを含む表面に紫外線を照射することによっても行うことができる。

【0036】上記第一の手法としては、基体表面を覆いつくさない程度に、チタン以外の元素として、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Cu、Zn、Al、Zr、Mo等を微量、配する。つまり、上記材料を、Tiを含む表面上に、島状あるいは離散的に形成する。この様にすることで、Tiを含む表面が露出している箇所と、上記チタン以外の元素で覆われている箇所とが多数形成され、前述の非一様な表面形態を形成することができる。

【0037】上記チタン以外の元素を島状、あるいは離散的に付与する方法としては、抵抗加熱蒸着、EB蒸着、スパッタ、CVD、ゾルゲルなどの成膜方法を用い

ることができる。

【0038】また、上記第二の手法としては、チタン以外の元素がイオンとして溶解した溶液を、前記Tiを含む表面に接触させることで、基体表面の形態を非一様とする手法が挙げられる。この手法によれば、溶液中のイオンが上記Tiを含む表面に作用し、例えば上記表面の終端処理を行った状態となり、基体表面の形態を非一様とすることができる。

【0039】上記チタン以外の元素としては、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Cu、Zn、Al、Zr、Mo等の金属を好ましく用いることができる。

【0040】また、さらには、上記溶液を酸溶液として、上記金属イオンを含む酸溶液中で、前記Tiを含む表面に上記元素を付与するとともに、該表面を酸化させることによって本工程を行うことができる。さらには、また、上記金属イオンを含む酸溶液を所謂電解液として用い、前記Tiを含む表面を陽極とし、陽極酸化法によって前記Tiを含む表面を酸化させることによって本工程を行うことができる。

【0041】上記陽極酸化工程に用いることのできる陽極酸化装置の概略を図5に示す。図5中、50は恒温槽であり、51は反応容器、10は陽極に相当する前述の基体、53はPtカソード、54は電解液、56は陽極酸化電圧を印加する電源、55は陽極酸化電流を測定する電流計である。図では省略してあるが、このほか電圧、電流を自動制御、測定するコンピュータ、などが組み込まれている。基体10およびカソード53は、恒温水槽により温度を一定に保たれた電解液中に配置され、電源により基体（陽極）、カソード間に電圧を印加することで陽極酸化が行われる。

【0042】上記電解液の酸溶液としては、たとえば、シュウ酸、りん酸、硫酸、クロム酸溶液などが挙げられる。陽極酸化電圧、温度などの諸条件は、適宜設定することができる。

【0043】また、ここでは、陽極酸化工程に用いる電解液（酸溶液）中に、上記イオンを含有せしめた例を示した。しかし、上記イオンを含有しない電解液中で、上記Tiを含む表面を陽極酸化し、さらに、上記金属イオンを含有する溶液を上記陽極酸化後のTiを含む表面に接触させる処理も適用できる。

【0044】上記第一の手法または第二の手法により、Tiを含む表面にTiとは異なる異種元素が付与されることで、前述の非一様な表面形態を形成することができる。

【0045】上記第一、第二の手法によれば、Tiを含む表面に異種元素を配することに起因して、後述の熱処理工程時にこれらが起点となり、一種の触媒作用により酸化チタンを含む細線の成長促進に寄与すると考えられる。

【0046】また、上記第三の手法としては、Tiを含む表面を粗面化する手法が挙げられる。粗面化の程度としては、 $RA \leq 1 \mu m$ が好ましい。粗面化する手法としては、エッチング液で、前記Tiを含む表面に化学的に凹凸を形成する方法や、プラスターや研磨やプラズマ処理などで前記Tiを含む表面に物理的に凹凸を形成する方法などが適用できる。この様にTiを含む表面に凹凸を形成することで、前述の非一様な表面形態を形成することができる。

【0047】また、上記第四の手法としては、Tiを含む表面に、紫外線を照射する手法が挙げられる。この紫外線照射により、Tiを含む表面に化学状態（例えばチタンの酸化数）の異なる領域が形成できると考えられる。これは、例えば、上記紫外線照射を酸化雰囲気（酸溶液中あるいはオゾン雰囲気中）で行うことによって、顕著な効果を達成することができる。

【0048】また、ここでは、工程Aと工程Bとを分けたプロセスを示したが、上記工程Aと同時に、前述の非一様な表面形態を形成することも可能である。

【0049】具体的には、前記工程Aにおいて示した様に、基板12上にTiを主成分とする膜11を形成する場合は、成膜条件を適宜設定すると、薄膜内にグレインや異常成長などを生じさせることができ、その結果、前述の非一様な表面形態を有する基体10とすることができる。また、この様にして、非一様な表面形態をもつTiを主成分とする膜11を作成した場合には、本工程Bを省き、酸化雰囲気中で熱処理を行う次工程Cを行うことができる。しかし、工程Bは別工程として制御性良く施すことが好ましい。

【0050】以上説明した、本工程Bを施すことにより、非一様な表面形態を得ることができ、その結果、作成される酸化チタンを含む細線の径を細くすることができる。これは、上記した工程Bによる表面処理により、不均一領域がTiを含む表面上に形成され、これにより酸化チタン細線の径を細くすることにつながるものと考えられる。

【0051】すなわち、本発明においては、酸化チタンを含む細線を形成するための熱処理工程前に、Tiを含有する基体表面に、微細な凹凸を形成したり、微細な表面状態の異なる領域を形成したり、他元素を付与することで、それぞれの領域、領域の界面において細線の成長を促進することができる。この機構については明らかでないが、異種材料との界面や結晶粒界に多く存在する表面欠陥やチタン酸化数の小さな表面サイトが細線形成の開始点となり易いと考えられる。さらには、酸溶液中の処理や紫外線照射は、粒界の増強、上記表面サイト数の増加などに寄与するものと考えられる。

【0052】工程C（図2（c）参照）

引き続き、チタンを酸化する雰囲気下で熱処理する。本工程により、基体表面のチタンと酸化雰囲気を反応せし

め、酸化チタンを含む細線15が形成される。

【0053】ここで上記熱処理を行う反応装置の一例について、図4を用いて説明する。図4中41は反応容器であり、10は前述の基体、43は赤外線吸収板であり試料ホルダーの役割もになっている。44は酸化雰囲気中のガスを導入するガス導入管であり、基体付近での原料ガス濃度が均一になるよう配置されていることが好ましい。46はガスの排気ラインであり、ターボ分子ポンプやロータリーポンプへと接続されている。47は基板加熱用の赤外線ランプであり、48は赤外線を効率良く赤外線吸収板へ集めるための集光ミラーである。図では省略してあるが、このほか容器内の圧力をモニターする真空ゲージや基体の温度を測定する熱電対などが組み込まれている。勿論ここで説明した装置ばかりでなく、外部から全体を加熱する電気炉型の装置であってもかまわない。

【0054】熱処理を施す酸化雰囲気及び温度は、適宜設定される。熱処理の温度は600℃～900℃の範囲が好ましい。

【0055】また、上記Tiを酸化する酸化雰囲気としては、H<sub>2</sub>OガスやO<sub>2</sub>ガス等を用いることができる。また、適度な全圧に制御するために、上記酸化雰囲気に不活性雰囲気を混合して用いることもできる。特に、Tiを酸化する酸化雰囲気としては、H<sub>2</sub>Oガスが好ましい。さらには、上記酸化雰囲気中に、水素(H<sub>2</sub>ガス)を混合することが、酸化チタン細線の径を細くし、生成量を増やすことができることから、好ましい。

【0056】以上説明したように、本発明の酸化チタン細線の製造方法は、表面にチタン元素を有する基体を、上記のように、非一様化した上で、水蒸気およびあるいは酸素等の酸化雰囲気中で熱処理することにより、気相(酸化雰囲気)－固相(チタン)反応を用いて酸化チタンを細線状に成長せしめるものである。

【0057】本発明の製造方法によれば、細線の径として数nmから数μm径にわたり、長さは数10nm～数10μmにわたり、形状を制御して酸化チタンウィスカーを作成することが可能である。以上の工程AからCにより、酸化チタンを含む細線を形成することができる。

【0058】次に、本発明の製造方法により形成される酸化チタンを含む細線15について説明する。

【0059】上述の製造方法によれば、酸化チタンを主成分とした酸化チタン細線が得られる。また、特に、結晶性の高い酸化チタンウィスカーを得ることができる。また、この酸化チタンウィスカーは、上記製造作成条件により、ルチル型、アナターゼ型の結晶構造をとることができる。一般に、ウィスカー(ひげ結晶)とは針状に成長した結晶を指すことが多いが、本発明においては結晶性の有無に関わらず、屈曲したもの、枝別れのあつたもの、螺旋状のものも含め、十分なアスペクト比を有する線状の形状を有するものとする。

【0060】図1は、本発明の製造方法により製造される酸化チタンを含む細線、例えば酸化チタンウィスカーの形状の例を示す概略図である。図1に示す様に、本発明の製造方法により製造される酸化チタンウィスカーの形状は、図1(a)のように紐状のもの、図1(b)のように柱状のもの、図1(c)のように柱状で太さが段階的に変わるもの、図1(d)に示すように複数の柱状体が合体した形状のものが得ることができる。

【0061】図1(b)、(c)、(d)に示した本発明で得られる酸化チタンを含む細線は、面方位を示すエッジ形状を有し、所謂ウィスカー結晶である。作成条件に依存するが、ウィスカーの太さは数nm～数μmであり、長さは数10nm～数百μmの範囲のものを得ることができるである。

【0062】また、本発明の製造方法を用いると、図3のように、基体10と、基体に対して方向性を有して配された酸化チタンを含む細線15を有すから構造体とすることができる。勿論、ナノ構造体の基体から、酸化チタンを含む細線15を分離して、利用することも可能である。

【0063】本発明の製造方法により製造された酸化チタンを含む細線は、結晶性にすぐれ、かつその径がナノサイズであるため、光電変換素子、光触媒、電子放出素子をはじめ、各種電子デバイスやマイクロデバイスなどの機能材料や、構造材料などとして、広い範囲で応用可能である。また、本発明の酸化チタンを含む細線は、プラスチックなどの強化材として用いることもできる。

【0064】

【実施例】以下に実施例をあげて、本発明を具体的に説明する。

【0065】実施例1

以下、図2(a)～(c)を用い、本発明の酸化チタン細線の製造方法を順に追って説明する。

【0066】工程(a)

本実施例の基板12には、石英基板を用い、有機溶剤および純水により十分に洗浄後、スパッタ法により厚さ1μmのTiの膜11を製膜し、基体10を構成した(図2a)参照)。本工程後に、FE-SEM観察を行ったところ、Tiの膜11の表面にサブミクロンサイズのグレイン(非一様な表面)が観察された。

【0067】工程(c)

引き続き、試料を、水蒸気、ヘリウムの混合雰囲気中で、熱処理を施すことで酸化チタンウィスカーを成長させた。

【0068】本実施例においては、試料を図4に示した反応装置に設置して、まずヘリウムガスにより、5℃に保持した純水(蒸気圧864.5Pa(6.5torr))をバブリングし、ガス導入管4.4から流量50ml/minで導入して反応容器内の圧力を10.108×10<sup>4</sup>Pa(760torr)に維持した。そして赤



外線ランプを点灯して試料温度を700℃で1hrの熱処理を施した。そして赤外線ランプを消して、基板温度を室温にしてからガス供給を遮断し試料を大気中に取り出した。

#### 【0069】評価（構造観察）

取り出したサンプルの表面、断面をFE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope: 電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察した。その結果、基体から、酸化チタンのウィスカーの成長が確認された。また、X線回折によりルチル型酸化チタンの存在が示された。

【0070】また、酸化チタンウィスカーの形状は、ウィスカーの径は100nm~300nm程度、長さは数100nm~数10μmであり、図1(b)に示すような直線性に優れた柱状のウィスカーが少数見られた。また、ウィスカーの中には、面方位を示すエッジ形状を有するものがあり、明らかにウィスカー結晶成長したものであった。

#### 【0071】実施例2

本実施例においては、酸化チタンを含む細線を形成した。以下、図2(a)~(c)を用い、本発明の酸化チタン細線の製造方法を順に追って説明する。

##### 【0072】工程(a)

本実施例の基板12には、石英基板を用い、有機溶剤および純水により十分に洗浄後、スパッタ法により厚さ1μmのTi膜11を製膜し、基体10を構成した(図2a)参照)。

##### 【0073】工程(b)

陽極酸化工程を施した。陽極酸化は、図5に示す陽極酸化装置を用い、酸電解液は0.3Mシュウ酸水溶液とし、恒温水槽により溶液を17℃に保持した。陽極酸化電圧はDC40Vとし、陽極酸化処理時間は1minとした。本工程後に、陽極酸化後の表面をAFM(原子間力顕微鏡)及びSEMで観察したところ、表面には数10nmの凹凸が確認された。

##### 【0074】工程(c)

引き続き、試料を、水蒸気、ヘリウムの混合雰囲気下で、熱処理を施すことで酸化チタンを含む細線15を成長させた。

【0075】本実施例においては、試料を図4に示した反応装置に設置して、まずヘリウムガスにより、5℃に保持した純水(蒸気圧864.5Pa(6.5torr))をバブリングし、ガス導入管44から流量50ml/minで導入して反応容器内の圧力を10.108×104Pa(760torr)に維持した。そして赤外線ランプを点灯して試料温度を700℃で1hrの熱処理を施した。そして赤外線ランプを消して、基板温度を室温にしてからガス供給を遮断し試料を大気中に取り出した。

#### 【0076】評価（構造観察）

取り出したサンプルの表面、断面をFE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscope: 電界放出走査型電子顕微鏡) にて観察した。その結果、基体から、酸化チタンのウィスカーの成長が確認された。また、X線回折によりルチル型酸化チタンの存在が示された。

【0077】また、酸化チタンウィスカーの形状は、径が実施例1に比べて細く、10nm~100nm程度、長さは数100nm~数10μmであり、図1(b)に示すように直線性に優れ、柱状のウィスカーが見られた。また、ウィスカーの量は、実施例1に比べて若干多かった。また、ウィスカーの中には、面方位を示すエッジ形状を有するものがあり、明らかにウィスカー結晶成長したものであった。

#### 【0078】実施例3

本実施例においては、工程(a)において、Ti膜を製膜後、Ti膜上にさらにAl膜を0.5nm相当量、島状に蒸着形成した。他の工程は実施例2に準じた。

【0079】本実施例において、酸化チタンウィスカーの形状は、径は30nm~200nm程度、長さは数100nm~数10μmであり、図1(b)に示すように直線性に優れ、柱状のウィスカーが見られた。また、ウィスカーの量は、実施例2に比べて、若干多かった。

【0080】また、同様な効果が、Alの代わりに、Ba、Zr、Mo、Y、La、Cu、Zn、Zr、Moを用いた場合にも確認された。これより、Ti膜表面にAlをはじめとするTi以外の元素を島状あるいは離散的に配することで、酸化チタンウィスカーの生成量が増えることがわかった。

#### 【0081】実施例4および実施例5

本実施例においては、工程(b)において、陽極酸化用電解液として、0.3M硫酸(実施例4)、0.3M硫酸にAl<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>を0.01M加えた電解液(実施例5)を用いた。他の工程は実施例2に準じた。

【0082】本実施例4、5において、酸化チタンウィスカーの径は、10nm~100nm程度、長さは数100nm~数10μmであり、図1(b)に示すように直線性に優れた、柱状のウィスカーが見られた。また、ウィスカーの量は実施例4に比べて実施例5の方が多かった。

【0083】実施例5では、金属イオンを含有する酸溶液中で陽極酸化を行ったが、同様な効果が、Alイオンの代わりに、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Cu、Znなどのイオンを用いた場合にも確認された。これより、陽極酸化用電解液にAlをはじめとする他元素イオンを加えることで、Ti膜表面にTi以外の元素を配し、酸化チタンウィスカーの生成量を増やすことができることがわかった。

#### 【0084】実施例6

本実施例においては、工程(c)において、水蒸気、ヘ

リウム、水素の混合雰囲気下で熱処理を施すことで、酸化チタンウィスカーを形成した。本実施例においては、まず50倍ヘリウム希釈の水素ガスにより、5℃に保持した純水をバブリングし、ガス導入管44から流量50 ml/minで導入して反応容器内の圧力を10.108×10<sup>4</sup>Pa (760 torr)に維持し、700℃で1hrの熱処理を施した。他の工程は実施例4に準じた。

【0085】本実施例において、酸化チタンウィスカーの形状は、および径は実施例4に比べてさらに細く5 nm~50 nm程度、長さは数100 nm~数μmであり、量も多かった。形状は、図1(a)のように紐状のもの、図1(b)のように柱状のもの、図1(c)のように柱状で太さが段階的に変わるもの、図1(d)に示すように複数の柱状体が合体した形状のものなどが見られた。また、図1(b)や(c)、(d)の中には、面方位を示すエッジ形状を有するものがあり、明らかにウィスカー結晶の成長したものであった。

【0086】これより、水素を含有する雰囲気中で熱処理することにより、酸化チタンウィスカーの径が細くなり、生成量が増える傾向があることがわかった。

#### 【0087】実施例7

本実施例においては、工程(c)において、水蒸気、ヘリウム、水素の混合雰囲気下で、熱処理を施すことで、酸化チタンウィスカーを形成した。本実施例においては、50倍ヘリウム希釈の水素ガスにより、純水をバブリングし、ガス導入管44から流量50 ml/minで導入して反応容器内の圧力を10.108×10<sup>4</sup>Pa (760 torr)に維持し、700℃で1hrの熱処理を施した。純水の温度をそれぞれ、1℃、5℃、10℃に設定することで蒸気圧を変え、雰囲気中のH<sub>2</sub>O濃度を制御した。他の工程は実施例2に準じた。

【0088】酸化チタンウィスカーの形状は、H<sub>2</sub>O分圧が大きいききほど、ウィスカー径が太い傾向があった。また、ウィスカーの生成量も多い傾向にあった。

#### 【0089】実施例8

本実施例においては、工程(c)において、酸素、窒素、水素の混合雰囲気下で熱処理を施すことで、酸化チタンウィスカーを形成した。本実施例においては、酸素20%、水素2%、窒素78%の混合ガスをガス導入管44から流量50 ml/minで導入して反応容器内の圧力を10.108×10<sup>4</sup>Pa (760 torr)に維持し、700℃で1hrの熱処理を施した。他の工程は実施例2に準じた。

【0090】酸化チタンウィスカーの形状は、酸化雰囲気としてH<sub>2</sub>Oを用いた場合に比べウィスカー径が太く、長さが短い傾向があったが、直線性は良好であった。また、ウィスカーの生成量も多い傾向にあった。

#### 【0091】実施例9

本実施例においては、工程(c)において、熱処理の温

度を600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃に変化させた。他の工程は実施例4に準じた。

【0092】熱処理温度600℃の試料においては、酸化チタン細線はわずかしき存在せず、その長さも短かった。熱処理温度を上げるに連れ、酸化チタンウィスカーの長さが長くなる傾向を有し、700℃では長さ数ミクロンの酸化チタンウィスカーが数多く見られるようになった。800℃においては、酸化チタンウィスカーの太さが太くなる傾向が見られた。また、1000℃においてはウィスカーが短くなる傾向を呈した。

#### 【0093】実施例10

本実施例においては、工程(b)において、陽極酸化電圧を0V、10V、20V、30V、40Vとした。他の工程は実施例4に準じた。陽極酸化電圧が高いときに、ウィスカーの太さが細い傾向があり、特に20V以上の陽極酸化電圧を用いた試料においては、300 nm以下の径を有するウィスカーが多数を占めた。

#### 【0094】実施例11

本実施例は酸化チタンウィスカーを具備するナノ構造体を作成した例である。本実施例においては、工程(c)を除き、実施例4に準じた。本実施例の工程(c)においては、反応容器内に酸素ガスを流量10 ml/min導入して反応容器内の圧力を133 Pa (1 torr)とし、基体温度を600℃、1hrの熱処理を施した。

【0095】FE-SEMにより図3に示すようなウィスカー及びナノ構造体を確認した。さらにX線回折によりアナターゼ型酸化チタンの存在を確認した。

【0096】本実施例11のナノ構造体及び実施例4、8で作成したナノ構造体に、Ptを5 nm蒸着し、メタノール水溶液(メタノール:水=1:6)中に入れ、高圧水銀ランプで光照射を行ったところ、水素が確認され、それぞれが光触媒活性を有することを確認した。発生する水素量は、本実施例11、実施例4、実施例8の順に多かった。

#### 【0097】実施例12

以下、図2(a)~(c)を用い、本発明の酸化チタン細線の製造方法を順に追って説明する。

#### 【0098】工程(a)

純度99.99%のTi板を基体10として用意した。

#### 【0099】工程(b)

上記Ti板10を硫酸とグリセリンの混合浴中で電解研磨した後、粒径0.25 μmのダイヤモンド研磨剤で表面処理を施すことにより、表面にサブミクロンサイズの凸凹を形成した。この基体10の表面をAFM(原子間力顕微鏡)及びSEMで観察したところ、数100 nmの凹凸が確認された。

【0100】上記試料を、実施例2と同様の条件で工程(c)を行ったところ、実施例2と同様に、径が50~100 nm程度の酸化チタンウィスカーを多量に得ることができた。また、ウィスカーの中には、面方位を示す



エッジ形状を有するものがあり、明らかにウィスカー結晶成長したものであった。

#### 【0101】実施例13

以下、図2(a)～(c)を用い、本実施例の酸化チタン細線の製造方法を順に追って説明する。

#### 【0102】工程(a)

本実施例の基板12には、石英基板を用い、有機溶剤および純水により十分に洗浄後、スパッタ法により厚さ1 $\mu$ mのTiの膜11を成膜し、基体10を構成した(図2a)参照)。

#### 【0103】工程(b)

本実施例では、上記Ti膜11上に、0.5nm相当量のBaを真空蒸着することにより、Ti膜11表面に不連続Ba膜を形成した。

#### 【0104】工程(c)

引き続き、試料を、水蒸気、ヘリウムの混合雰囲気中で、熱処理を施すことで酸化チタンウィスカーを成長させた。

【0105】本実施例においては、試料を図4に示した反応装置に設置して、まずヘリウムガスにより、5℃に保持した純水(蒸気圧864.5Pa(6.5torr))をバブリングし、ガス導入管44から流量50ml/minで導入して反応容器内の圧力を10.108 $\times$ 10<sup>4</sup>Pa(760torr)に維持した。そして赤外線ランプを点灯して試料温度を700℃で1hrの熱処理を施した。そして赤外線ランプを消して、基板温度を室温にしてからガス供給を遮断し試料を大気中に取り出した。

#### 【0106】評価(構造観察)

取り出したサンプルの表面、断面をFE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope:電界放出走査型電子顕微鏡)にて観察した。その結果、基体から、酸化チタンのウィスカー結晶の成長が確認された。また、X線回折によりルチル型酸化チタンの存在が示された。

【0107】また、酸化チタンウィスカーの形状は、ウィスカーの径の均一性が良く、またウィスカーの長さが比較的、長かった。これより、表面の不連続Ba膜が触媒作用をし、ウィスカーの成長を促進したと考えることができる。

【0108】また、Baの代わりにAl、Cu、Zn、Zr、Moの不連続膜を形成した場合においても、同様な効果がみられた。

#### 【0109】実施例14

本実施例においては、実施例13の工程(b)に代えて、0.1M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液中に浸漬させることで、表面にZnを付与した。上記試料を、実施例13と同様な条件で熱処理を施したところ、比較的直線性に優れたウィスカーが高密度に成長し、また細いウィスカーが多かった。

【0110】これより、表面にZnを付与された場所においてウィスカーの成長が促進したと考えられる。また、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>のかわりに、LiNO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、KCl、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、BaCl<sub>2</sub>、Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、CuSO<sub>4</sub>、Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>などの水溶液に浸漬した場合も同様な効果が得られた。

#### 【0111】実施例15

本実施例においては、実施例13の工程(b)に代えて、濃度10g/lのCuSO<sub>4</sub>水溶液中で、上記Ti膜11に負電位を印可する事で、Cuを1nm膜厚の相当量を電着した。

【0112】上記試料を、実施例13と同様な条件で熱処理を施したところ、ウィスカーの太さの均一性が良く、またウィスカーの長さが比較的、長かった。これより、表面の不連続(島状)Cu膜が触媒作用をし、ウィスカーの成長を促進したと考えることができる。

#### 【0113】実施例16

本実施例においては、実施例13の工程(b)に代えて、0.1M硫酸溶液中に基体10を浸漬させた。上記試料を、実施例13と同様な条件で熱処理を施したところ、比較的ウィスカーの直線性に優れ、また細いウィスカーが多かった。

【0114】これより、硫酸中に浸漬することで、Ti表面の結晶面や化学状態に依存した酸化速度の差異によって、酸化膜の生成と微細な凸凹が生じ、これによってウィスカーの成長が促進したと考えられる。

#### 【0115】実施例17

本実施例においては、実施例2の工程(b)と同じように陽極酸化を行った後、さらに1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中に基体10を浸漬し高圧水銀ランプ(出力5kW)を5min間照射した。

【0116】上記基体10を、実施例2と同様な条件で熱処理を施したところ、細いウィスカーが多く、ウィスカーの量も比較的多かった。これより、紫外線照射により表面状態の違いに起因したエッチング速度の差による、結晶粒界の増強、凹凸が増強され、ウィスカー成長を促進したと思われる。

#### 【0117】実施例18

以下、図2(a)～(c)を用い、本実施例の酸化チタン細線の製造方法を順に追って説明する。

#### 【0118】工程(a)

本実施例の基板12には、石英基板を用い、有機溶剤および純水により十分に洗浄後、日本アエロジル製の酸化チタン微粒子P25をゲル化させ、石英ガラス基板上に塗布した後、大気中で500℃で30minの焼成を行うことで厚さ10 $\mu$ m程度の酸化チタン膜11を成膜し、基体10を構成した(図2a)参照)。

#### 【0119】工程(b)

続いて、上記酸化チタン膜11に、高圧水銀ランプ(出

力5kW)により紫外線を5min間照射した。

#### 【0120】工程(c)

引き続き、試料を、水蒸気、ヘリウムの混合雰囲気中で、熱処理を施すことで酸化チタンウィスカーを成長させた。

【0121】本実施例においては、試料を図4に示した反応装置に設置して、まずヘリウムガスにより、5℃に保持した純水(蒸気圧864.5Pa(6.5torr))をバブリングし、ガス導入管44から流量50ml/minで導入して反応容器内の圧力を10.108×10<sup>4</sup>Pa(760torr)に維持した。そして赤外線ランプを点灯して試料温度を700℃で1hrの熱処理を施した。そして赤外線ランプを消して、基板温度を室温にしてからガス供給を遮断し試料を大気中に取り出した。

#### 【0122】評価(構造観察)

取り出したサンプルの表面、断面をFE-SEM(Field Emission-Scanning Electron Microscope:電界放出走査型電子顕微鏡)にて観察した。

【0123】その結果、基体から、酸化チタンのウィスカー結晶の成長が確認された。また、X線回折によりルチル型酸化チタンの存在が示された。また、数10nm太さのウィスカーが多量に成長していることが確認され、紫外線照射を施すことでウィスカーが高密度に成長することが確認された。

【0124】紫外線照射により酸化チタン表面において、ナノメートルサイズで化学状態(たとえばチタンの酸化数)の異なる領域が形成され、それぞれの領域におけるH<sub>2</sub>O雰囲気との反応速度の差が生じたことに起因し、ウィスカーが高密度に成長したと考えられる。

#### 【0125】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明の製造方法により、基体から、結晶性に優れ、ナノサイズの径を有する酸化チタンを含む細線、特に酸化チタンウィスカーを得ることができる。また、特に基体上に、方向性を有した酸化チタンを含む細線、特に酸化チタンウィス

カーを配したナノ構造体を実現できる。

【0126】本発明のチタンを主材料とするナノ構造体は、光電変換素子、光触媒、電子放出素子をはじめ、各種電子デバイスやマイクロデバイスなどの機能材料や、構造材料などとして、広い範囲で応用可能である。また、本発明の酸化チタンウィスカーは、プラスチックなどの強化材として用いることもできる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の酸化チタンを含む細線の形状の例を示す概略図である。

【図2】本発明の酸化チタンを含む細線およびナノ構造体の製造方法の一実施態様を示す工程図である。

【図3】本発明の酸化チタンを含む細線を具備するナノ構造体を示す概念図である。

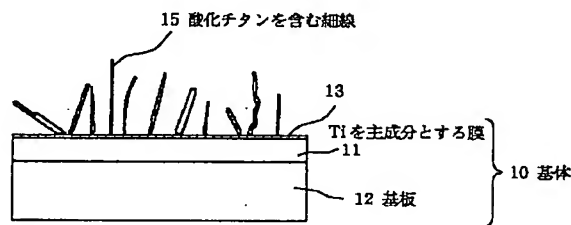
【図4】酸化チタンウィスカー成長時の熱処理反応装置を示す概念図である。

【図5】陽極酸化装置を示す概念図である。

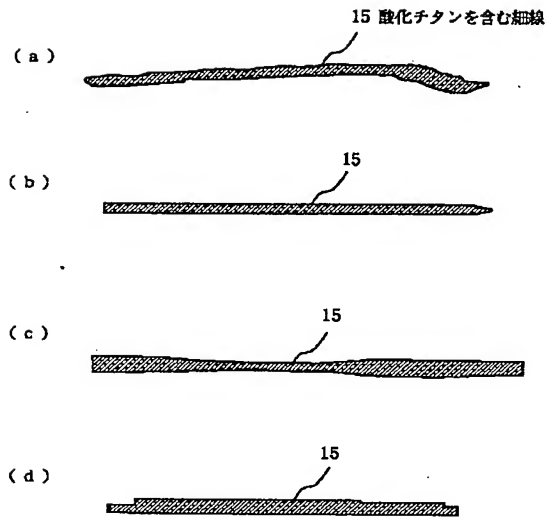
#### 【符号の説明】

- 10 基体
- 11 Tiを主成分とする膜
- 12 基板
- 13 非一様な表面形態を有する表面
- 15 酸化チタンを含む細線ウィスカー
- 41 反応容器
- 43 赤外線吸収板
- 44 ガス導入管
- 46 排気ライン
- 47 赤外線ランプ
- 48 集光ミラー
- 49 赤外線透過窓
- 50 恒温槽
- 51 反応容器
- 53 カソード
- 54 電解液
- 55 電流計
- 56 電源

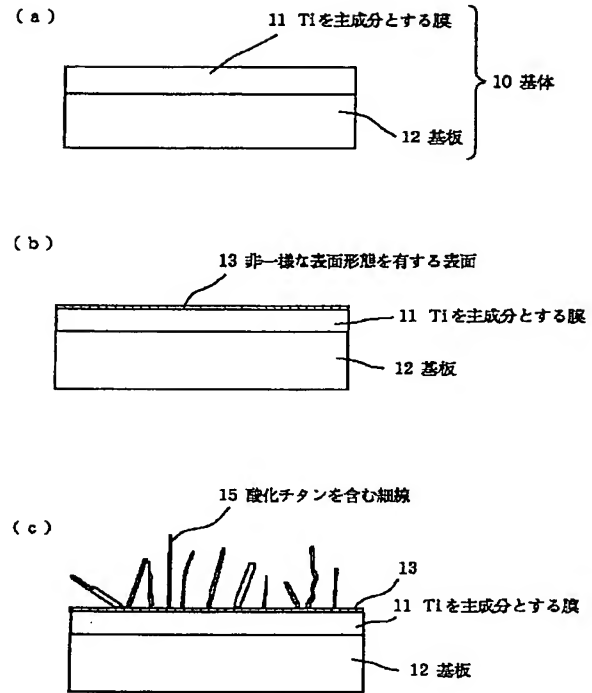
【図3】



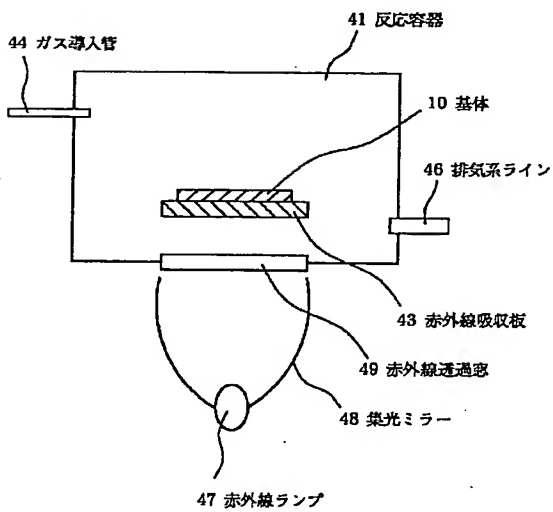
【図1】



【図2】



【図4】



【図5】

